Über tertiäre aromatische Äthersäuren und die Entcarbonylierungs-Bedingungen

für diese und ähnliche Säuren.

Von

Dr. Stanislaus Graf Rostworowski.

Über tertiäre aromatische Äthersäuren und die Entcarbonylierungs-Bedingungen für diese und ähnliche Säuren.

INAUGURAL-DISSERTATION

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Stanislaus Graf Rostworowski

aus Krakau.

ACAD. IAGELLON. BIBL.

FREIBURG (Schweiz)

St.-Paulus-Druckerei.

1911

Pamięci drogiego Ojca

Ukochanej Matce.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545305_0051

Vorliegende Arbeit wurde auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki im I. Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz während der Zeit vom Oktober 1909 bis zum März 1911 ausgeführt.

Es sei mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, für seine liebenswürdige Unterstützung und Leitung dieser Arbeit, sowie für das mir stets erwiesene Wohlwollen und Interesse meinen ergebensten Dank auszusprechen.

I. TEIL.

Kondensation von Benzilsäure mit Phenoläthern.

EINLEITUNG.

Wer an der Hand eines ausführlichen Lehrbuches[1] den Stand der Chemie des Triphenylmethans feststellt, wie er sich am Ende des vorigen Jahrhunderts präsentierte, wird überrascht sein über die relativ kleine Anzahl einfacher, ungefärbter Abkömmlinge dieses Kohlenwasserstoffes neben der großen Zahl gefärbter Derivate desselben. Die Interessen der reinen und angewandten Farbenchemie haben Veranlassung dazu gegeben, die Farbstoffe dieser Gruppe theoretisch und praktisch sehr eingehend zu durchforschen. Die farblosen Grundkörper dieser Substanzen, wie auch die farbigen, aber nicht färbenden hierher gehörigen Verbindungen waren dagegen nur verhältnismäßig selten Gegenstand der Forschung gewesen und oft nur zu dem Zwecke dargestellt worden, um speziell farbstoff-technische und theoretische Fragen zu lösen.

Im letzten Jahrzehnt ist das anders geworden.

Verschiedene Forscher nahmen ziemlich gleichzeitig und unabhängig von einander Untersuchungen auf, denen eine ausgedehnte Erforschung der ungefärbten Triphenylmethan-Abkömmlinge zu verdanken ist.

Ein großer Teil dieser Arbeiten ist zurückzuführen auf die hochinteressanten Untersuchungen von Gom-

[1] Z. B. nach V. Meyer und P. Jacobson, Lehrbuch, II. Band, 2. Teil (1903), S. 105 ff.

berg[1] über das Triphenylmethyl. Ein anderer Teil knüpft an die Studien von Herzig und Wengraf[2] einerseits, Baeyer und Villiger[3] andererseits über das Triphenylcarbinol an und wurde gefördert durch die höchst wertvolle Synthese des letzteren (und vieler seiner Abkömmlinge) von Tissier und Grignard[4].

Ein dritter Teil nahm als Ausgangspunkt die Untersuchungen von Bistrzycki und seinen Mitarbeitern über die Synthese der p-Oxytriphenylessigsäure und verwandter Säuren und die Überführung derselben in Oxytriphenylcarbinole, sowie chinoide Anhydride der letzteren.

Da die vorliegende Abhandlung zu der letztgenannten Gruppe von Arbeitern gehört und sie in mehrfacher Weise ergänzt, ist es notwendig, näher auf dieselben einzugehen.

In den Jahren 1898–1899 stellten Bistrzycki und Nowakowski[5] fest, daß die Benzilsäure sich unter dem Einflusse von Zinntetrachlorid mit Phenolen kondensieren läßt. Sie hofften — nach den Erfahrungen,

[1] Gomberg, Ber. d. D. chem. Ges. **33,** 3150 (1900); Am chem. Journ. **25,** 317 (1901); Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 2726 (1901); **35,** 1822, 2397, 3914 (1902); **36,** 376, 3927 (1903); **37,** 1626 (1904); **40,** 1847 (1907); **42,** 406 (1909); weiter Gomberg mit Cone, Davis und Berger. Im Ganzen bis 1909 (inklusive) 17 Mitteilungen.

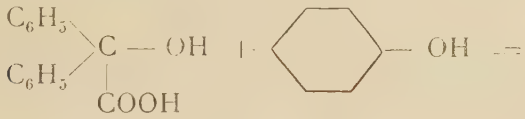
[2] Monatshefte für Chemie **22,** 601 (1901).

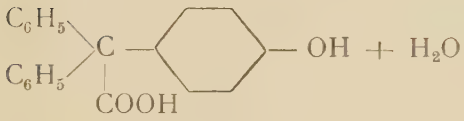
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 1189, 3013 (1902); **36,** 2774 (1903); **37,** 597, 2848, 3191, 1183 (1904); **38,** 560, 1156 (1905); **40,** 3083 (1907); Baeyer, **42,** 2624 (1909). Im Ganzen 10 Mitteilungen. Annalen der Chemie **354,** 152—204 (1907), ebenda **372,** 80 (1910); Zeitschrift f. angew. Chem. **19,** 1287 (1906).

[4] Tissier und Grignard, Compt. rend. **132,** 1182 (1901).

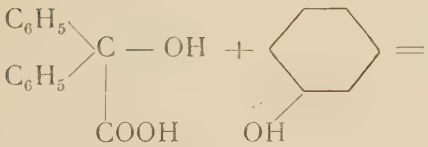
[5] Publiziert erst 1901: Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3063. Vergl. Nowakowski, Dissertation. Freiburg, Schweiz (1899).

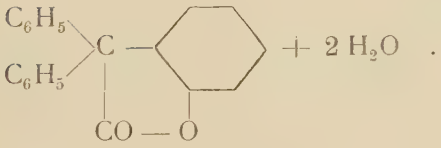
die Bistrzycki und Flattau[1] bei der Paarung von Mandelsäure mit Phenolen gesammelt hatten — zu der p-Oxytriphenylessigsäure und zum Lacton der isomeren o-Oxysäure zu gelangen, wie es die folgenden Gleichungen andeuten :





und





« Beide Verbindungen durften ein gewisses Interesse beanspruchen ; das Lacton, als Triphenylmethanabkömmling, dessen Triaminoderivate möglicherweise gefärbt wären, die p-Oxytriphenylessigsäure, als zur Gruppe der tertiären, rein aromatischen Säuren gehörig. Die letztere Gruppe zählte bisher nur sehr wenige,

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28,** 989 (1895) ; **30,** 124 (1897).

eigentlich nur einen Vertreter, der sich in mehrfacher Hinsicht sehr merkwürdig verhält, wodurch das weitere Studium der Gruppe recht erwünscht erschien.» [1]

In Wirklichkeit erhielten Bistrzycki und Nowakowski nur die p-Oxytriphenylessigsäure, nicht aber das Lacton. Letzteres wurde erst 1907 von Hans von Liebig und Keim [2] dargestellt, indem Benzilsäure und Phenol mit Zinkchlorid erhitzt wurden. Das gleiche Lacton bildet sich neben p-Oxysäure, wenn Benzilsäure mit Phenol *ohne* Kondensationsmittel auf 180°–200° 1 ½–2 Stunden lang erhitzt wird. [3] Bei gewissen Derivaten des Phenols, z. B. beim m-Kresol, entstanden aber auch bei Anwendung von Zinntetrachlorid in Benzollösung sowohl die p-Oxysäure, wie das entsprechende o-Oxysäure-Lacton. [4]

Die genaue Untersuchung der p-Oxysäure führte zur Entdeckung einer sehr merkwürdigen Reaktion: Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure spalten die p-Oxytriphenylessigsäure und ihre Analogen meist schon bei gewöhnlicher Temperatur *Kohlenoxyd* ab unter Bildung von p-Oxytriphenylcarbinolen. [5]

Diese Beobachtungen wurden nun nach verschiedenen Richtungen ausgedehnt. Zunächst wurden zahlreiche Phenole und Substitutionsprodukte derselben auf ihre Paarungsfähigkeit mit Benzilsäure geprüft, so

[1] Nowakowski, Dissertation, S. 11.

[2] H. v. Liebig und Keim, Journal f. prakt. Chemie [2] **76,** 275 und 367 (1907); Annalen d. Chemie **360,** 206 (1908).

[3] H. v. Liebig, Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 1646 (1908).

[4] Bistrzycki und Nowakowski, Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3069 (1901).

[5] Bistrzycki und Herbst, Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3073 (1901).

die Homologen der Phenole und die Naphthole [1] sowie mehrwertige Phenole [2], Phenolcarbonsäuren [3], Salicylaldehyd [4] und Halogenphenole [5], ferner auch aromatische Kohlenwasserstoffe [6], während andererseits an Stelle der Benzilsäure die homologe p-Tolilsäure [7] und die analoge Diphenylenglykolsäure [8] Anwendung fanden.

Natürlich wurden auch die Phenoläther der Kondensation mit Benzilsäure unterworfen. Allein Hans Schmitz [9] gelangte dabei nicht zu den erwarteten p-Alkoxytriphenylessigsäuren, sondern er erhielt in zwei Versuchen *Benzilid* (vgl. S. 59). Demnach hatte es den Anschein, als wenn die Benzilsäure nicht geneigt wäre, sich mit Phenoläthern zu kondensieren. Um zu den gewünschten Körpern doch zu gelangen, schlug Schmitz [10] einen Umweg ein: Er verwendete statt Benzilsäure die Diphenylchloressigsäure, die nach Bistrzycki und Herbst [11] aus Benzilsäure und Phosphoroxychlorid leicht zu erhalten ist, und kondensierte

[1] Bistrzycki und Nowakowski, a. a. O., sowie Geipert, Ber. **37,** 664 (1904).

[2] Tarczyński, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1904).

[3] Landtwing, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1906).

[4] Bistrzycki und Fellmann, Ber. **43,** 3579 (1910).

[5] Wohlleben, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1909); Borzuchowski, Dissertation, ebenda, 1911.

[6] Bistrzycki, und Wehrbein, Ber. **34,** 3079 (1901); auch Rentschler, Dissertation, Freiburg, Schweiz (1906); sowie Bistrzycki und Mauron, Ber. **40,** 4060 (1907).

[7] Blaser, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1909; auch Sobolewski, Dissertation, ebenda, 1911.

[8] Bistrzycki und v. Weber, Ber. **43,** 2496 (1910); Rentschler, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906; A. Schneider, Dissertation, ebenda, 1910.

[9] Privatmitteilung von Herrn Prof. Bistrzycki.

[10] H. Schmitz, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906, S. 47.

[11] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 145 (1903).

sie z. B. mit Anisol unter Verwendung von Aluminiumchlorid. Als jedoch Bistrzycki und Franz v. Weber [1] die Diphenylenglykolsäure ohne Schwierigkeiten mit Anisol paarten und auch Rentschler [2] aus Benzilsäure und β-Naphthylmethyläther ein Kondensationsprodukt erhielt, erschien es notwendig, die Versuche zur direkten Vereinigung der Benzilsäure mit den einfachsten Phenoläthern wieder aufzunehmen.

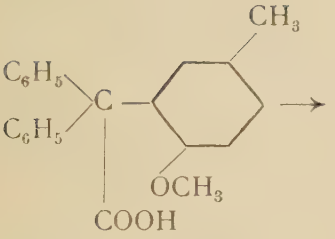
Hiermit beschäftigt sich der erste Teil der vorliegenden Arbeit.

Es sei vorgreifend mitgeteilt, daß in der Tat die gewünschte Reaktion sich als leicht durchführbar erwies. Die Produkte, die Alkoxytriphenylessigsäuren, und die daraus darstellbaren Alkoxytriphenylcarbinole dürften ein gewisses praktisches Interesse beanspruchen. Sie können nämlich gute Dienste leisten zur Identifizierung von Triphenylmethanderivaten, die auf anderen, bisweilen anormalen oder unsicher erscheinenden Wegen hergestellt worden sind. Wichtiger aber ist die präparative Verwendung dieser Alkoxytriphenylprodukte. Ein Beispiel hierfür, die Überführung der p-Methoxytriphenylessigsäure in das wichtige p-Fuchson wird in dem experimentellen Teile ausführlich erörtert werden. (S. 31.) Als zweites Beispiel sei auf die Bedeutung der 2-Methoxy-5-methyltriphenylessigsäure hingewiesen: Diese Säure (Formel I) läßt sich nunmehr leicht aus p-Tolylmethyläther (sogen. p-Kresolmethyläther) und Benzilsäure herstellen und durch Kohlenoxydentziehung in das entsprechende Carbinol (II) überführen, das seinerseits als geeignetes Ausgangsmaterial zur Bildung eines o-Fuchsons (III) erscheint.

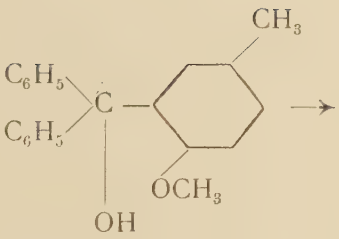
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **43**, 2502 (1910); vergl. v. Weber, Dissertation, Freiburg (Schweiz), 1905, S. 49.

[2] Rentschler, Dissertation, ebenda, 1906, S. 28.

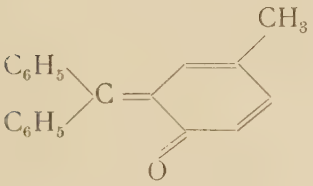
I.



II.

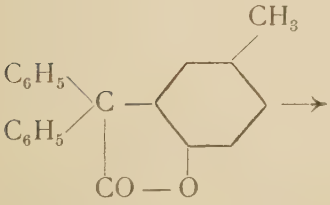


III.

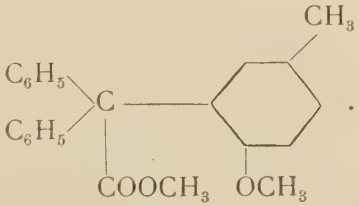


Wollte man zur Gewinnung der analogen Verbindung vom p-Kresol selbst ausgehen, so würde man zunächst ein Lacton (IV) erhalten, das mit Alkali und Dimethylsulfat in einen Ätherester (V) umzuwandeln wäre, den man aber nach den Erfahrungen von Bistrzycki und Nowakowski [1], Schmidlin und Hodgson [2], sowie J. Gyr [3] nur ungemein schwierig, vielleicht überhaupt nicht verseifen könnte.

IV.



V.



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3067 (1901).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 444 (1908).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 4308 (1908).

Würde man ihn aber direkt der Kohlenoxydabspaltung mit konzentrierter Schwefelsäure unterwerfen, so wäre nach vielfachen früheren Erfahrungen zu erwarten, daß diese erst bei etwas erhöhter Temperatur und dann vielleicht unter gleichzeitiger Sulfonierung verlaufen würde, sodaß der gewünschte Erfolg zum mindesten fraglich wäre.

Auch für die zweite Methode der Entcarbonylierung, das Erhitzen der Acylchloride nach Bistrzycki und Landtwing[1], erscheinen die Alkoxyltriphenylessigsäuren als wohlgeeignet. Es war z. B. zu erwarten, daß sich das Kondensationsprodukt aus Benzilsäure und Anisol leicht in das entsprechende Acylchlorid (VI) verwandeln lassen würde, das beim Erhitzen sowohl Kohlenmonoxyd, wie auch Methylchlorid verlieren und direkt in p-Fuchson (VII) übergehen konnte.

VI.

VII.

Zu dieser Reaktion wäre der Ätherester (Formel V) voraussichtlich kaum verwendbar gewesen, weil er aller Wahrscheinlichkeit nach nicht leicht oder überhaupt nicht in das Chlorid (VI) überführbar wäre.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 686 (1908); vgl. auch Schmidlin und Hodgson, ebenda **41,** 439, 443.

Der zweite Teil dieser Dissertation befaßt sich mit einer näheren Untersuchung der merkwürdigen Reaktion, welche aus Triphenylessigsäure und anderen Säuren, vor allem den tertiären, Kohlenmonoxyd liefert, nämlich mit der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf diese Säuren.

Bistrzycki hat mit einer Reihe von Mitarbeitern [1] gezeigt, daß die Entcarbonylierung bei den tertiären Säuren zwar am leichtesten und am vollständigsten eintritt, aber nicht auf sie beschränkt ist. Sekundäre Säuren, wie die Diphenylessigsäure, unterliegen ihr auch, selbst manche primäre Säuren [2] spalten unter dem Einfluß von konzentrierter Schwefelsäure, wenn auch erst bei höheren Temperaturen, nicht ganz unbeträchtliche Mengen Kohlenoxyd ab. Über die Natur des Vorganges sind indessen bisher noch keine Untersuchungen angestellt worden. Bistrzycki selbst hat bis jetzt keine Vermutung darüber geäußert. Schmidlin und Hodgson [3] haben gelegentlich erwähnt, daß sich beim Auflösen von Triphenylessigsäure in konzentrierter Schwefelsäure wahrscheinlich zunächst ein gemischtes Anhydrid [4] bilde, das mit großer Leichtigkeit Kohlenoxyd abspalte.

[1] Bistrzycki und Herbst, Ber. **34,** 3074, 3078 (1901); Bistrzycki und Zurbriggen, Ber. **36,** 3558 (1903); Bistrzycki und Reintke, Ber. **38,** 839 (1905); Bistrzycki und Schick, Ber. **37,** 656 (1904); Bistrzycki und Gyr, Ber. **37,** 662 und **38,** 839, Anm. 2 und 1822 (1905); Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 60 (1906). Bistrzycki und Mauron, Ber. **40,** 4062, 4370 ff. (1907); **43,** 2883 (1910).

[2] Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 63 (1906); **41,** 1665 (1908).

[3] Ber. **41,** 443 (1908).

[4] Vergl. über solche Anhydride z. B. Hans Meyer, Monatshefte für Chemie **24,** 840 (1903); Stillich, Ber. **38,** 1241 (1905).

Boeseken[1], der vor kurzem die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf die Trimethylessigsäure und ihr Chlorid untersuchte und dabei die Angaben von Bistrzycki und Mauron[2] (bezüglich der Entcarbonylierung der Säure selbst) bestätigt fand, meint, daß die Schwefelsäure oder vielleicht ihr Anhydrid[3] katalytisch wirke, ähnlich wie das Aluminiumchlorid. Bevor aber abschließenden Studien über den Verlauf der Reaktion nach ihrer qualitativen und quantitativen Natur angestellt werden, dürfte es nötig sein, die *Bedingungen* des Vorganges eingehender zu ermitteln, als es bis jetzt der Fall war. Auch hierüber wußte man nämlich bislang fast nichts. Wohl war im hiesigen Laboratorium beobachtet worden, daß die Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Triarylessigsäuren bei *höheren Temperaturen* nicht zu den erwarteten, in Wasser unlöslichen Triphenylcarbinolen, sondern zu löslichen Produkten, wahrscheinlich Sulfonsäuren, führte[4]. Hans von Liebig gibt sogar an, daß bei der Darstellung von o-Methoxytriphenylcarbinol (o-Methoxytritanol) aus der Methoxytriphenylessigsäure (Methoxytritansäure) schon in der Kälte neben dem Vorgang der Kohlenoxydabsapltung eine

[1] Recueil d. Trav. chim. des Pays-Bas **39,** 97, 98 (1910).

[2] Ber. **40,** 4370 (1907).

[3] Vergl. bei Boeseken, S. 97, Anmerkung 4, auch Bredig und Lichty. Zeitschr. f. Elektrochemie **12,** 463 (1906).

[4] Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **39,** 63, Anm. 3 (1906). Bistrzycki und Landtwing, Ber. **41,** 686 (1908). Vergl. die Sulfonsäurebildung bei der Abspaltung von Kohlenoxyd aus Benzyl-di-p-tolyl-essigsäure (schon bei Zimmertemperatur), Phenyldimethylessigsäure (bei 60–70°) und Trimethylessigsäure (bei 105-110°) nach Bistrzycki und Mauron, Mitteilungen der naturf. Ges. Freiburg, Schweiz, **III,** 24, bezw. 38 und 51 (1907), oder Ber. **43,** 2883 (1910), bezw. **40,** 4370 (1907).

Sulfonierung nebenherläuft, so daß höchstens die Hälfte Methoxytritanol zu erhalten ist. « Noch unangenehmer verläuft die Reaktion bei der Äthoxytritansäure ; sie ist schon nach halbstündigem Schütteln mit Schwefelsäure völlig in die Sulfosäure verwandelt und ein Tritanol aus ihr auf diese Weise und überhaupt nicht darstellbar. » [1]

Im hiesigen Laboratorium wurde auch die nicht überraschende Beobachtung gemacht [2], daß mit Wasser oder Eisessig mäßig stark verdünnte Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur oder bei gelindem Erwärmen die p-Oxytriphenylessigsäure unverändert läßt, während umgekehrt bei Verwendung von schwach rauchender Schwefelsäure die Entcarbonylierung der Diphenylessigsäure schon bei Zimmertemperatur (nicht erst, wie mit konzentrierter Schwefelsäure, beim Erhitzen) vor sich geht. [3] Irgendwelche genauere Beobachtungen fehlten aber vollständig. Daher habe ich auf Veranlassung von Herrn Prof. Bistrzycki *orientierende Versuche* in dieser Richtung gern angestellt, um die Fragen zu beantworten : Bis zu welcher Konzentration wirken Mischungen von Schwefelsäure mit Wasser oder Eisessig entcarbonylierend ? Bei welchen Temperaturen findet die Reaktion mit der so verdünnten Schwefelsäure statt, und wie stellen sich die Ausbeuten an den entstandenen Carbinolen ?

Diese Versuche hatten ein wesentlich präparatives Ziel, insofern sie bezweckten, festzustellen, ob es vielleicht eine Schwefelsäuremischung gäbe, die noch

[1] Annalen der Chemie **360,** 203 (1908).

[2] Gef. Privatmitteilung von Herrn Prof. Bistrzycki.

[3] Bistrzycki und v. Siemiradzki **39,** 64, Anm. 1 (1906) ; **41,** 1665 (1908).

genügend entcarbonylierend wirke, ohne aber durch gleichzeitige Sulfonierung des nicht flüchtigen Reaktionsproduktes dessen Isolierung zu erschweren oder unmöglich zu machen.

Das Studium der Einwirkung von mit Wasser oder Eisessig verdünnter Schwefelsäure könnte auch vom physikalisch-chemischen Standpunkte aus unternommen werden, etwa in Analogie mit der Arbeit von Bredig und Lichty [1], die vor wenigen Jahren ermittelt haben, welchen Einfluß der Wassergehalt der konzentrierten Schwefelsänre auf die Geschwindigkeit der Zersetzung von Oxalsäure ausübt. Sie fanden, daß schon ein Wassergehalt von 0,05 % die Reaktion außerordentlich verzögert. Studien solcher Art mögen der Zukunft überlassen werden. In unserem Falle wurden noch einige Versuche angestellt, die Sulfonsäuren des p-Oxytriphenylcarbinols, die beim Erhitzen desselben mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen, zu fassen. Doch wurde dieser Teil der Arbeit nicht weiter geführt, da sich dabei Schwierigkeiten ergaben, deren Überwindung einen unverhältnismäßig großen Zeitaufwand in Anspruch genommen hätte.

[1] Zeitschrift f. Elektrochemie **12,** 459 (1906); vergl. auch Ber. **39,** 1759 (1906).

EXPERIMENTELLER TEIL.

Die Ausgangsmaterialien.

Die meisten Ausgangsprodukte für die vorliegende Untersuchung, nämlich: Phenol, Anisol, Phenetol, p-Kresolmethyläther, Veratrol, Pyrogalloltrimethyläther und Trimethylessigsäure wurden von der Firma C. A. F. Kahlbaum, Filiale Zürich, bezogen.

Die Benzilsäure wurde nach dem vortrefflichen Verfahren von Hans von Liebig [1] dargestellt aus Benzil, das seinerseits in der üblichen Weise [2] aus Benzaldehyd erhalten worden war.

Die p-Oxytriphenylessigsäure kann nach den Angaben von Bistrzycki und Nowakowski [3] durch Kondensation von Benzilsäure mit Phenol in benzolischer Lösung bei Gegenwart von Zinntetrachlorid bequem dargestellt werden und wurde tatsächlich zum Teil so erhalten.

Vor kurzem hat Paul Keim [4] angegeben, daß statt des Zinntetrachlorides auch Schwefelsäure und zwar in Eisessig verwendet werden kann, ein Kondensations-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 1644 (1908).

[2] Vergl. Levy und Bistrzycki, Anleitung zur Darstellung org.-chem. Präparate, IV. Auflage, S. 162 (1902).

[3] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3064 (1901).

[4] Giessener Dissertation, Verlag von R. Trenkel, Berlin, 1909, S. 8 und 12.

mittel, das Fries und Kohlhaas[1] mit Vorteil zur Paarung von Benzilsäuze mit Resorcin benutzt hatten, während sich für letztere Reaktion Zinntetrachlorid nach einigen Vorversuchen Tarczyński's[2] als ungeeignet erwiesen hat. Keim sagt: Die Vereinigung von Benzilsäure mit Phenol durch Eisessig und Schwefelsäure ergibt « in so guter Ausbeute und in so ausschließlicher Form p-Oxytriphenylessigsäure, daß dies wohl die einfachste Darstellungsmethode genannt werden kann ». Spezielle Angaben über diese Modifikation der Reaktion macht Keim nicht. Um dieselben kennen zu lernen, wurde in Anlehnung an die Vorschrift von Fries und Kohlhaas folgendermaßen verfahren:

22,2 g Benzilsäure (1 Mol.) und 11,5 g Phenol (1 $^1/_4$ Mol.) wurden in einem Mörser innig verrieben, in einem Erlenmeyerkolben mit 20 ccm Eisessig übergossen und allmählich unter Eiskühlung und stetem Durcharbeiten mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Das Gemisch wurde noch eine halbe Stunde in Eiswasser und hierauf 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die vorher breiige und gelbe Masse war dann fest und heller geworden. Das Reaktionsprodukt wurde nun in Eiswasser eingetragen und die ausgeschiedene fleischfarbige, rohe p-Oxytriphenylessigsäure abgesaugt, mit Wasser gut ausgewaschen und getrocknet. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in farblosen Prismen, die unter Zersetzung bei 214° schmelzen, also 2° höher, als Bistrzycki und Nowakowski für die mittels Zinntetrachlorid dargestellte Säure gefunden haben. Die Ausbeute ist fast quantitativ, die Farbe der Säure rein

[1] Kohlhaas, Dissertation, Marburg (1905).
[2] Dissertation, Freiburg, Schweiz (1904), S. 16.

weiß. Bistrzycki und Nowakowski geben an, daß die Ausbeute meist 85 %, im besten Falle 94 % der theoretisch möglichen Menge betrage. Eine Verbrennung meines Präparates lieferte folgende Zahlen:

0,1816 g bei 100° getrockneter Substanz gaben
0,5265 g Kohlendioxyd und
0,0914 g Wasser.

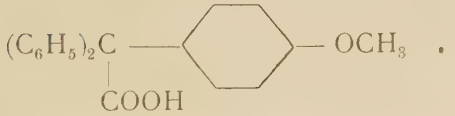
Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$:
79,07 %	C	78,93 %
5,59 %	H	5,23 %

Wie man sieht, bewährt sich die Anwendung des Eisessig-Schwefelsäure-Gemisches. Die Schwefelsäure wirkt unter diesen Umständen nicht kohlenoxydabspaltend ein (vergl. Seite 12).

I.

Kondensation von Benzilsäure mit Anisol:

p-Methoxytriphenylessigsäure,



Die p-Methoxytriphenylessigsäure ist bereits zweimal beschrieben worden. Bistrzycki und Nowakowski[1] versuchten, den Methylester der Säure, den sie aus der p-Oxytriphenylessigsäure mit Hilfe von Methyljodid und methylalkoholischem Kali erhalten hatten, zu ver-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3067 (1901).

seifen, stießen aber auf unerwartete Schwierigkeiten. Sie sagen hierüber: « Die Verseifung des obigen Esters ist ungemein schwierig und verläuft unsicher. Sie gelang einmal bei dreistündigem Erhitzen des Esters mit festem Kali und Methylalkohol im Einschmelzrohr bei 100°. »

Der Schmelzpunkt dieses Präparates lag bei 174°. Die Schwerverseifbarkeit, die damals sehr überraschte, erscheint heute nicht mehr auffällig, nachdem Schmidlin und Hodgson [1] einerseits, J. Gyr [2] andererseits gezeigt haben, daß die Ester triarylierter Essigsäuren außerordentlich schwer, beziehungsweise unter milderen Bedingungen gar nicht verseifbar sind. Zur Beseitigung der Zweifel, welche Bistrzycki und Nowakowski bezüglich ihrer Methoxysäure hegten, ließ ersterer dieselbe durch Hans Schmitz [3] aus Diphenylchloressigsäure und Anisol in Benzollösung unter Vermittlung von Aluminiumchlorid synthetisieren. Auf diesem Wege wurde sie mit dem Schmelzpunkte 194°–195° erhalten. Das Präparat von Bistrzycki und Nowakowski war also unrein gewesen.

Allein auch die Gewinnung von Säure nach Schmitz befriedigte noch nicht, 1. weil sie die nicht sehr glatt verlaufende Darstellung von Diphenylchloressigsäure aus Benzilsäure voraussetzte, 2. weil die Kondensation selbst nur mäßige Ausbeuten lieferte. Nach Bistrzycki und Herbst [4] geben 20 g Benzilsäure 14 g reine Diphenylchloressigsäure. Nach Schmitz lassen sich aus letzterem Quantum 10,5 g rohe Methoxysäure erhalten, das heißt also 37,6 % der theoretisch möglichen Menge, auf Benzilsäure bezogen.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 444 (1908).
[2] Ber. **41,** 4317 ff. (1908).
[3] Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906, S. 47.
[4] Ber. **36,** 145 (1903).

Viel vorteilhafter erwies sich die Gewinnung der Methoxysäure auf folgendem Wege:

Zu einer auf einem Wasserbade unter Rückfluß siedenden Lösung von 15 g Benzilsäure (1 Mol.) und 7 g Anisol (1 $^1/_4$ Mol.) in 200 ccm Benzol wurden 23,1 g (= 10,5 ccm, 1 $^1/_4$ Mol.) wasserfreies Zinntetrachlorid hinzugefügt und das Reaktionsgemisch 40 Minuten lang im Kochen gehalten, wobei es sich zunächst gelb, dann tief rot färbte. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit in einem Scheidetrichter mit stark verdünnter Salzsäure zwei- bis dreimal durchgeschüttelt, um das Zinntetrachlorid, bezw. dessen Hydratationsprodukte zu entfernen. Nach dem Ablassen der Waschflüssigkeit wurde der Benzolschicht durch Schütteln mit warmer (50°) verdünnter Sodalösung die aufgenommene Methoxysäure entzogen. Wird die alkalische Lösung abgelassen, filtriert und mit verdünnter Salzsäure übersättigt, so scheidet sich die freie Säure als ein weißer, krystallinischer Niederschlag ab. Er wird nach dem Erkalten der Mischung abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus Alkohol oder Eisessig unter Wasserzusatz krystallisiert. So wurden farblose, mikroskopische, zu Büscheln vereinigte Prismen oder Nadeln erhalten, die anfänglich bei 197°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol und Benzol bei 200 200,5°, nach kurz vorhergehendem Sintern, schmolzen, also noch um sechs Grad höher, als Schmitz für sein Präparat angegeben hat. Eine Mischung der vorliegenden Säure mit dem Originalpräparate von Schmitz wies den Schmelzpunkt 197–198° auf. Die Analyse [1]

[1] Sämtliche Kohlenwasserstoffbestimmungen der vorliegenden Arbeit wurden mit Hilfe von Bleichromat im Sauerstoffstrome ausgeführt.

der bei 100° getrockneten Substanz lieferte folgende Zahlen:

0,1574 g Säure gaben
0,4588 g Kohlendioxyd und
0,0862 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$:
79,49 %	C	79,24 %
6,08 %	H	5,66 %

Die Löslichkeitsverhältnisse der Methoxysäure entsprechen nicht ganz den Angaben von Schmitz. Sie erwies sich als leicht löslich in kochendem Aceton und wurde in der Siedehitze auch leicht von Alkohol, Eisessig oder Benzol, weniger leicht von Äther oder Chloroform aufgenommen. In kochendem Ligroin ist sie fast unlöslich. Aus Methylalkohol, in dem sie in der Hitze weniger löslich scheint als in Äthylalkohol, kann sie auf Zusatz von etwas Wasser gut krystallisiert erhalten werden.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Methoxysäure schon bei Zimmertemperatur unter Kohlenoxydentwickelung. Die Lösung ist orangegelb, mit grünlichem Schimmer.

Die Ausbeute an p-Methoxytriphenylessigsäure läßt nichts zu wünschen übrig. Sie betrug nach einmaliger Krystallisation mehr als 90 % der theoretisch möglichen Menge.

Da der Schmelzpunkt der reinen Säure eine so erhebliche Abweichung von dem Präparate von Bistrzycki und Nowakowski[1] aufgewiesen hatte, mußte die

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3067 (1901).

Möglichkeit in Betracht gezogen werden, daß bereits der Methylester der Methoxysäure, durch dessen Verseifung diese Autoren ihr Präparat erhalten hatten, nicht ganz rein gewesen wäre; daher wurde diese Verbindung, welche Bistrzycki und Nowakowski durch Dimethylieren der Oxysäure gewonnen hatten, jetzt aus der reinen oben beschriebenen p-Methoxytriphenylessigsäure zur Kontrolle dargestellt.

p-Methoxytriphenylessigsäuremethylester,

1 g p-Methoxytriphenylessigsäure (1 Mol.) wurde in überschüssiger normaler Kalilauge gelöst, mit 2 g Dimethylsulfat (2 Mol.) eine halbe Stunde geschüttelt und noch ebensolange auf einem kochenden Wasserbade stehen gelassen. Die Lösung muß bis zum Schluß alkalisch bleiben. Der gebildete Ester, der sich krystallinisch abgesetzt hatte, wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und aus Eisessig umkrystallisiert. Die hierbei erhaltenen farblosen Prismen schmolzen nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 137–138°, was mit den Angaben der oben erwähnten Autoren (138°–139°) gut übereinstimmt.

Über die Methoden zur Darstellung des p-Fuchsons.

Das wesentliche Interesse der p-Methoxytriphenylessigsäure liegt in ihrer Verwandbarkeit als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Diphenylchinomethan (p-Fuchson).

Bistrzycki und Herbst[1] haben diesen Körper anfänglich in der Art dargestellt, daß sie die p-Oxytriphenylessigsäure zunächst in das p-Oxycarbinol verwandelten, dieses vermittels Methyljodid und Ätzkali dimethylierten, den so erhaltenen rohen, sirupförmigen Dimethyläther mit Essigsäureanhydrid kochten und das hierbei entstandene p-Methoxytriphenylcarbinol durch Einwirkung von Salzsäuregas in ätherischer Lösung in p-Methoxytriphenylchlormethan verwandelten, daß schließlich beim Erhitzen auf 180°–200° unter Abspaltung von Methylchlorid in Diphenylchinomethan überging:

1. $(C_6H_5)_2C(COOH) — C_6H_4.OH \longrightarrow$
2. $(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4.OH \longrightarrow$
3. $(C_6H_5)_2C(OCH_3) — C_6H_4.OCH_3 \longrightarrow$
4. $(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4.OCH_3 \longrightarrow$
5. $(C_6H_5)_2CCl — C_6H_4.OCH_3 \longrightarrow$
6. $(C_6H_5)_2C = C_6H_4 — O$.

Wie man sieht, ist die Gewinnung des p-Methoxytriphenylcarbinols (Nr. 4) auf diesem Wege ziemlich umständlich, wenn es auch schließlich in einer Ausbeute von 57 % der theoretischen Menge, bezogen auf das Oxycarbinol, erhalten wurde.

v. Baeyer und Villiger[2] veröffentlichten einige Monate nach Bistrzycki und Herbst eine andere, anscheinend etwas bequemere Synthese des p-Fuchsons.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2333 (1903).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2792 (1903).

Sie gingen aus vom p-Anissäuremethylester, den sie durch Behandlung mit Brombenzol, Magnesium und Äther analog den Angaben von Tissier und Grignard [1] in p-Methoxytriphenylcarbinol überführten ; dieses entmethylierten sie durch Kochen mit Eisessig und verdünnter Schwefelsäure zum p-Oxytriphenylcarbinol, welches sie durch Wasserabshaltung bei höherer Temperatur in p-Fuchson verwandelten nach dem Schema :

1. $2\,C_6H_5Br + C_6H_4(OCH_3)COOCH_3$:
2. $(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4 . OCH_3$
3. $(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4 . OH$
4. $(C_6H_5)_2C = C_6H_4 = O$.

Noch einfacher erscheint die Darstellung des letztern nach Auwers und Schröter [2], welche die p-Oxytriphenylessigsäure entsprechend den Angaben von Bistrzycki und Herbst [3] in das p-Oxytriphenylcarbinol überführten, aus welchem sie gleichfalls durch direkte Anhydrisierung bei erhöhter Temperatur p-Fuchson gewannen :

1. $(C_6H_5)_2C(COOH) — C_6H_4 . OH$
2. $(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4 . OH$
3. $(C_6H_5)_2C = C_6H_4 = O$.

Bistrzycki und Herbst [4] empfahlen hierauf als bequemste Darstellungsmethode des Fuchsons den durch das folgende Schema ausgedrückten Weg :

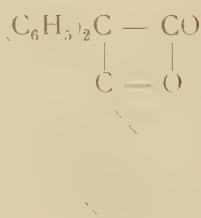
[1] Compt. rend. **132,** 1182 (1901).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3253 (1903).
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **34,** 3073 (1901).
[4] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 3569, auch 2335 (1903).

1. $2\,C_6H_5Br + C_6H_4(OCH_3) — COOCH_3$:
2. $(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4 . OCH_3$
3. $(C_6H_5)_2CCl — C_6H_4 . OCH_3$
4. $(C_6H_5)_2C = C_6H_4 = O$,

weil ihrer Erfahrung gemäß die Gewinnung des Chinoids aus dem Chlormethan eine bessere Ausbeute lieferte als die Anhydrisierung des p-Oxycarbinols.

Endlich ist hier die neuerdings angegebene Bildung des Diphenylchinomethans nach Staudinger[1] zu erwähnen, die in folgenden Phasen verläuft: Diphenylchloracetylchlorid (aus Benzilsäure und Phosphoroxychlorid) wird durch Einwirkung von Zinkspänen in Diphenylketen übergeführt[2], das sich an die äquimolekulare Menge Chinon addiert unter Bildung des β-Lactons des 4-Diphenyl-carboxy-methyl-chinols. Wird letzteres im Vakuum 24 Stunden lang vorsichtig auf 100°–110° erhitzt, so geht es in Diphenylchinomethan über, dem ein wenig Tetraphenylchinodimethan beigemengt ist:

1. $(C_6H_5)_2C = CO + O = C_6H_4 = O$

2.


3. $(C_6H_5)_2C = C_6H_4 = O + CO_2$.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **41,** 1356 ff. (1908).
[2] Ber. d. D. chem. Ges. **38,** 1736 (1905).

Diese Methode kommt für die Darstellung des Fuchsons kaum in Betracht. Dagegen dürfte zur Zeit, nachdem die p-Methoxy-triphenylessigsäure so leicht zugänglich geworden ist, die Gewinnung des Methoxycarbinols durch Kohlenoxydabspaltung aus der Säure seiner Darstellung nach Baeyer und Villiger oder Auwers und Schröter vorzuziehen sein, zumal da jetzt auch die Benzilsäure nach der vortrefflichen Vorschrift H. von Liebigs[1] ganz wesentlich leichter und billiger darstellbar ist als früher.

Die Überführung von Benzilsäure in p-Fuchson würde demnach im Sinne des folgendem Schemas vor sich gehen:

1. $(C_6H_5)_2C(COOH).C_6H_4OCH_3$
2. $(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4.OCH_3$
3. $(C_6H_5)_2CCl.C_6H_4.OCH_3$
4. $(C_6H_5)_2C=C_6H_4=O$.

Die p-Methoxysäure (Nr. 1) ist zwar schon von H. Schmitz[2] in das Carbinol verwandelt worden; da er aber über die Ausbeute an letzterem keine Angaben gemacht hat, wurde diese Reaktion nochmals experimentell durchgeführt. (Siehe S. 32.)

Aber die Methoxysäure ist einer noch direkteren Umwandlung in p-Fuchson fähig: Bistrzycki und Landtwing[3] haben nämlich gezeigt, daß die Chloride tertiärer aromatischer Säuren beim Erhitzen leicht und quantitativ Kohlenoxyd abspalten, indem die entsprechenden Carbinolchloride hinterbleiben. Vom

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 1644 (1908).
[2] Dissertation, Freiburg in der Schweiz, 1906, S. 50.
[3] Ber. d. D. chem. Ges. **41**, 686 (1908).

p-Methoxytriphenylacetylchlorid war demnach zu erwarten, daß es auf dem genannten Wege zunächst in p-Methoxytriphenylchlormethan übergehen würde, das seinerseits, wie bereits erwähnt, zwischen 180° und 200° unter Abspaltung von Methylchlorid p-Fuchson liefert. Diese Reaktionen stellen sich folgendermaßen dar:

1. $(C_6H_5)_2C(COOH).OH + C_6H_5.OCH_3$:
2. $(C_6H_5)_2C(COOH) — C_6H_4.OCH_3$
3. $(C_6H_5)_2C(COCl) — C_6H_4.OCH_3$
4. $(C_6H_5)_2C = C_6H_4 = O$.

Diese beiden neuen Modifikationen zur Gewinnung von p-Fuchson wurden nun experimentell geprüft.

p-Methoxytriphenylcarbinol,

$(C_6H_5)_2C(OH).C_6H_4OCH_3$.

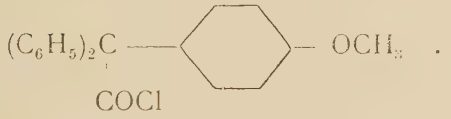
4 g der p-Methoxytriphenylessigsäure (aus Benzilsäure und Anisol) wurden mit 32 ccm 93–94 %-iger Schwefelsäure übergossen. Es findet alsbald eine starke Kohlenmonoxydentwicklung statt, indem sich die Lösung orangegelb färbt. Das nach einstündigem Stehen bei Zimmertemperatur klar gewordene Reaktionsgemisch wurde in dünnem Strahle in 0,5 l kaltes Wasser gegossen. Es schied sich dabei eine halbfeste, gelb gefärbte Masse ab, welche nach einigem Stehen abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Aus Eisessig krystallisiert das Carbinol auf Zusatz von warmem Wasser in ganz schwach gelblich gefärbten Täfelchen in einer Ausbeute von 2,4 g (= 66 % der berechneten Menge). Sie schmolzen bei 80-81° (statt bei 84° nach

Bistrzycki und Herbst[1]. Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse dieses Carbinols sagen Baeyer und Villiger[2]: «Die Substanz .... ist in allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich.»

Diese Angaben wurden von H. Schmitz bestätigt und auch bei dem vorliegenden Präparat als zutreffend befunden.

Erwähnt sei bei dieser Gelegenheit noch, daß das Carbinol selbst bei 270° fast unverändert bleibt. Die aus Eisessig + Wasser umkrystallisierte Schmelze zeigte denselben Schmelzpunkt wie vor dem Erhitzen. Eine Abspaltung von Methylalkohol, die ja denkbar gewesen wäre, hatte also nicht stattgefunden.

p-Methoxytriphenylacetylchlorid,



14 g p-Methoxytriphenylessigsäure wurden mit 14 g Phosphorpentachlorid versetzt und mit 70 g (49 ccm) reinem Phorphoroxychlorid[3] übergossen. Das Gemisch wurde über der kleinen Flamme eines Bunsenbrenners 20 Minuten lang in gelindem Sieden erhalten. Nach dem Abkühlen wurde die tief rot gefärbte Lösung auf zerstoßenes Eis gegossen und die auf dem Boden des Gefäßes angesammelte Flüssigkeit mit wiederholt er-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3137 (1902).

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **35,** 3027.

[3] Altes Oxychlorid, das bereits Wasser aus der Luft angezogen hat, liefert leicht ein Acylchlorid, das mit erheblichen Mengen von p-Methoxychlormethan verunreinigt ist.

neuertem Eiswasser 2 Stunden lang verrieben. Die anfangs tief braune Masse wurde dabei immer dickflüssiger und erstarrte endlich, indem sie fast weiß und krystallinisch wurde. Sie wurde nun auf einem Tonteller abgepreßt, im Vakuum über Natronkalk getrocknet und aus siedendem Äther umkrystallisiert. So wurden farblose, mikroskopische Prismen erhalten, die bei 102°-103° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 4 g Säure 2,5 g an reinem Acylchlorid, d. h. 60 % der theoretisch möglichen Menge. Eine Chlorbestimmung nach Carius bestätigte die angegebene Formel:

0,1352 g Substanz gaben
0,0560 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{17}O_2Cl$:
Cl 10,24 %	10,54 % Cl

Das reine Chlorid wird von kaltem Benzol oder Äther leicht, von Ligroin nur schwer aufgenommen. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe unter Gasentwicklung (Chlorwasserstoff und Kohlenoxyd) auf.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt spaltet es Kohlenmonoxyd ab und zwar in fast quantitativer Menge. Die Reaktion wurde in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd ausgeführt. Die Temperatur des Glycerinbades, in welchem das Reagenzglas mit der Substanz erhitzt wurde, wurde allmählich bis auf 170° gebracht. Höher zu erhitzen ist unzweckmäßig, da schon bei 180° eine weitere Reaktion eintritt, nämlich die Abspaltung von Methylchlorid, aus dem nun gebil-

deten p-Methoxytriphenylchlormethan, wie Bistrzycki und Herbst nachgewiesen haben. [1]

I. 0,1816 g Substanz gaben
11,0 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 707 mm Barometerstand [2].

II. 0,1832 g Substanz gaben
12,2 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18,5° und 705 mm Barometerstand.

	Gefunden:		Berechnet für
	I.	II.	$C_{21}H_{17}O_2Cl$ — CO:
CO	6,55 %	7,14 %	8,32 %

Wie man sieht, verlief die Kohlenoxydabspaltung fast quantitativ. Daß sie nicht ganz den berechneten Wert lieferte, dürfte darauf zurückzuführen sein, daß nur bis 170° erhitzt werden durfte, um nicht auch Methylchlorid abzuspalten. Das Volumen des bis zu dieser Temperaturgrenze übergetriebenen Gases blieb beim Stehen über konzentrierter Kalilauge (im Azotometer) während drei Tagen unverändert, was auf die Abwesenheit von Methylchlorid hindeutete.

[1] Ber. **36,** 2335, (1903).

[2] Hier wie in allen folgenden Protokollen von Kohlenoxydabspaltungen ist die nie fehlende kleine Menge beigemischter Luft bereits in Abzug gebracht. Vergl. v. Siemiradzki. Dissertation, Freiburg, Schweiz, S. 17 (1908), sowie diese Dissertation, Seite 43 und 83, Anm.

p-Methoxytriphenylchlormethan,

Das bei der eben beschriebenen Kohlenoxydabspaltung hinterbleibende Produkt erwies sich, aus Äther unter teilweisem Verdunsten desselben (im Vakuum über Paraffin) oder besser aus heißem Ligroin umkrystallisiert, als identisch mit dem von Bistrzycki und Herbst[1] erhaltenen Methoxytriphenylchlormethan (Schmelzpunkt 122°) und besaß den theoretisch erforderlichen Chlorgehalt:

0,1650 g Substanz gaben
0,0772 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{17}OCl$:
11,56 % Cl	11,49 % Cl

Diphenylchinomethan (p-Fuchson),

Beim Erhitzen auf 180° spaltet das eben genannte Chlorid Methylchlorid ab und geht in p-Fuchson über. Um letzteres darzustellen, ist es nicht notwendig, die Schmelze des Acylchlorides zu krystallisieren. Man kann sie vielmehr direkt weiter erhitzen und 1 $^1/_2$ Stunde

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36,** 2335 (1903); vergl. Baeyer, Villiger und Hallensleben, ebenda, S. 2791.

lang auf 180°–210° halten. Sie erstarrt dann beim Abkühlen krystallinisch und krystallisiert aus trockenem Benzol bei Zusatz von wenig Ligroin in den von Bistrzycki und Herbst[1] angegebenen Formen. Auf absolut wasserfreie Lösungsmittel und Abhaltung von Luftfeuchtigkeit ist bei dieser Krystallisation zu achten, da das Produkt unter Wasseraufnahme leicht in p-Oxytriphenylcarbinol übergeht.

Die Verbrennung des bei 166° (statt bei 168°) schmelzenden p-Fuchsons führte zu folgenden Resultaten:

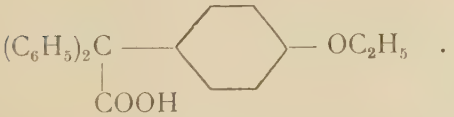
0,1454 g Substanz gaben
0,4736 g Kohlendioxyd und
0,0794 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{14}O$:
88,83 % C	88,37 % C
6,06 % H	5,42 % H

II.

Kondensation von Benzilsäure mit Phenetol:

p-Äthoxytriphenylessigsäure,



Die p-Äthoxytriphenylessigsäure wurde zwar auch bereits von H. Schmitz[2] aus Diphenylchloressigsäure und Phenetol synthetisiert; da aber das Carbinol daraus

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **36**, 2335 (1903).
[2] H. Schmitz, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906, S. 52.

in reinem Zustande seiner Zeit nicht erhalten werden konnte, erschien es wünschenswert, die Säure nach der oben beschriebenen Methode direkt aus Benzilsäure darzustellen und den Versuch zur Gewinnung des Carbinols zu wiederholen.

Es wurden wieder 8,8 g Benzilsäure (1 Mol.) und 6,4 Phenetol ($1\,^1/_4$ Mol.) in 160 ccm reinem Benzol gelöst und nach Zugabe von 6 ccm (13,2 g) Zinntetrachlorid ($1\,^1/_4$ Mol.) 40 Minuten lang im Sieden gehalten. Die braun gewordene, erkaltete Lösung wurde im Scheidetrichter mit sehr verdünnter Salzsäure gewaschen und mit warmer, mäßig verdünnter Sodalösung zwei- bis dreimal durchgeschüttelt. Aus der abgelassenen alkalischen Schicht fiel beim Ansäuern die Äthoxysäure als weißes, krystallinisches Pulver aus. Es erwies sich als zweckmäßig, diese rohe Säure zunächst durch Überführung in ihr *Ammoniumsalz* zu reinigen. Dieses scheidet sich in konzentrischen, zu Büscheln vereinigten, mikroskopischen Prismen aus, wenn die Säure in heißem, verdünntem Ammoniakwasser gelöst und die klar filtrierte Lösung mit konzentrierter Salmiaklösung versetzt wird. — Es wird abfiltriert, in ziemlich viel Wasser gelöst und mit Salzsäure zerlegt. Die ausfallende Säure krystallisiert aus Eisessig in farblosen, wohlausgebildeten, schiefwinkligen Täfelchen oder rhomboederähnlichen Formen und schmilzt bei 203°. Bei etwas höherer Temperatur wird eine Gasentwicklung in der Schmelze bemerkbar.

H. Schmitz hat für sein Präparat der Säure, das nur aus Eisessig + Wasser krystallisiert war, den Schmelzpunkt 197° beobachtet. Auch ich erhielt ein niedriger schmelzendes Präparat, wenn die Reinigung durch das Ammoniumsalz unterlassen wurde. — In siedendem Eisessig oder Alkohol ist die Äthoxysäure

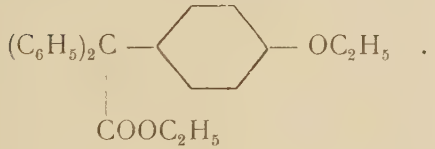
leicht löslich, ziemlich leicht auch in siedendem Benzol, schwer dagegen in kochendem Äther und noch viel weniger in siedendem Ligroin.

Zur Verbrennung wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0,1877 g Substanz lieferten
0,5488 g Kohlendioxyd und
0,1060 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:
79,78 %	C	79,52 %
6,27 %	H	6,02 %

p-Äthoxytriphenylessigsäureäthylester,



Eine Lösung von Äthoxysäure (1 Mol.) in überschüssiger normaler Kalilauge wurde mit 2,5 g Diäthylsulfat (5 Mol.) eine halbe Stunde durchgeschüttelt, indem die Reaktion von Zeit zu Zeit durch Aufstellen des Kolbens auf ein kochendes Wasserbad beschleunigt wurde. Schließlich wurde das Gemisch, das bis zum Ende der Reaktion stets alkalisch gehalten wurde, 40 Minuten lang auf dem Wasserbade stehen gelassen. Der Ester scheidet sich als farbloses Öl ab, das, mit Kalilauge und Wasser gewaschen, bald zu einer weißen, krystallinischen Masse erstarrt. Aus Alkohol + Wasser krystallisiert er in farblosen Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 75°–76° liegt. Sie sind schon in der Kälte

in Chloroform sehr leicht, in Äther leicht löslich. Von kochendem Ligroin werden sie ziemlich leicht, von warmem Alkohol reichlich aufgenommen. Die Ausbeute an rohem Ester betrug 0,9 g, war also sehr befriedigend, während nach Werner und Seybold[1] und H. von Liebig[2] bei der Darstellung von Äthylestern mit Hilfe von Diäthylsulfat bisweilen recht mangelhafte Ausbeuten erzielt werden.

Die Verbrennungen lieferten folgende Zahlen:

I. Aus Äthylalkohol auskrystallisiert:

0,1758 g Substanz lieferten
0,5068 g Kohlendioxyd und
0,1106 g Wasser.

II. Aus Ligroin umkrystallisiert:

0,1586 g Substanz lieferten
0,4554 g Kohlendioxyd und
0,0996 g Wasser.

		I.	II.
Gefunden:	C	78,62 %	78,31 %
	H	6,99 %	6,97 %

Für den Ätherester $C_{24}H_{24}O_3$ berechnet:

C 80,00 %
H 6,66 %

Bei Annahme eines halben Moleküls Krystallalkohol

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **37**, 3660 (1904).
[2] Ebenda, S. 4038.

wäre die Übereinstimmung eine viel bessere, denn für $C_{24}H_{24}O_3 + \frac{1}{2} C_2H_5OH$ ergibt sich:

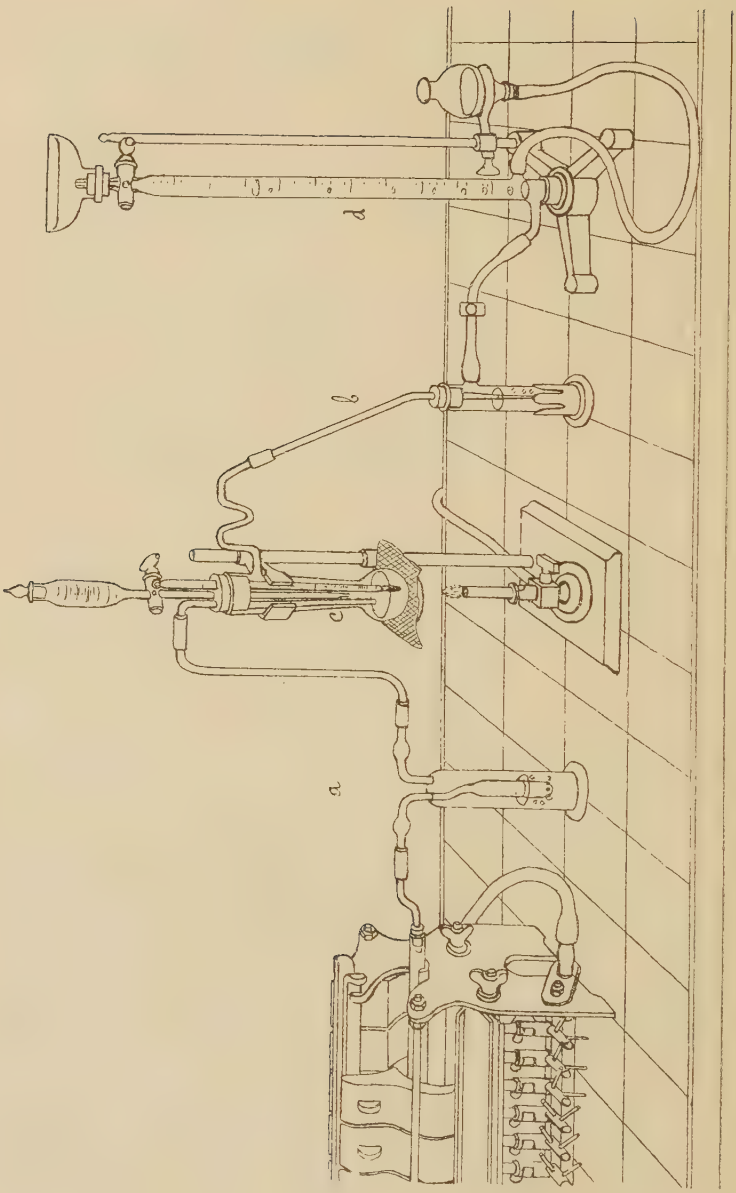
C 78,33 %
H 6,99 %

Da aber ein Gehalt an Krystallalkohol direkt nicht nachgewiesen werden konnte, und seine Unveränderlichkeit bei der Umrystallisation aus Ligroin nur schwer zu erklären ist, so muß die Konstitution dieser Verbindung bis auf weiteres als fraglich betrachtet werden.

Quantitative Abspaltung von Kohlenoxyd aus der p-Äthoxytriphenylessigsäure.

Mit Rücksicht auf den erwähnten Mißerfolg von H. Schmitz bei der Darstellung des Äthoxycarbinols (S. 37) wurde die Entcarbonylierung der Säure zunächst quantitativ durchgeführt und zwar in dem umstehend skizzierten Apparat nach den Angaben von Bistrzycki und v. Siemiradzki[1]. Nachdem die Luft aus dem ganzen Apparat mittels eines getrockneten Kohlendioxydstromes (durch Erhitzen von Natriumbicarbonat entwickelt) verdrängt worden war, ließ man aus dem graduierten Hahntrichter circa 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure, auf die im Kolben **C** befindliche Substanz fließen. Das entwickelte Kohlenoxyd wurde zunächst durch eine gesättigte Natriumbicarbonatlösung geleitet und dann in einem Schiff'schen Azotometer über konzentrierter Kalilauge gesammelt. Um die immer beigemengte Luft zu bestimmen, wird das

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **39**, 53—54 (1906); auch v. Siemiradzki, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1908, S. 15 ff.


d
b
a

Kohlenoxyd in ammoniakalische Kupferchlorürlösung herübergedrückt, der nicht absorbierte Stickstoff auf Luft umgerechnet und von dem abgelesenen Kohlenoxydvolumen abgezogen.

0,1572 g Äthoxysäure gaben
12 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 708 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$ — CO:
CO 8,20 %	8,43 %

Die schwefelsaure Lösung war in der Kälte orange, bei 110° dunkelrot gefärbt. Nach dem Erkalten in Wasser gegossen, lieferte sie keinen deutlichen Niederschlag, was auf eine Sulfonierung des primär entstandenen Carbinols hindeutete.

Versuche zur Isolierung des p-Äthoxytriphenylcarbinols.

Wie eben erwähnt, hat H. Schmitz bereits versucht, die p-Äthoxysäure in das entsprechende Carbinol überzuführen.

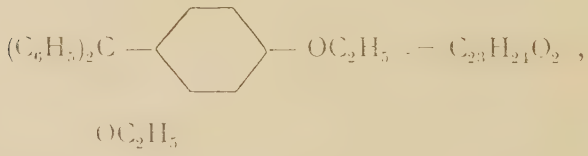
Er sagt hierüber: « Beim Lösen in konzentrierter Schwefelsäure spaltet die vorliegende Säure zwar Kohlenoxyd ab, das voraussichtlich entstandene p-Äthoxycarbinol konnte indessen bisher nicht in krystallisiertem Zustande erhalten werden. »[1]

Es schien daher erwünscht, die Isolierung dieses Carbinols nochmals zu versuchen. Zu diesem Zwecke wurden 2–3 g der Äthoxysäure bei Zimmertemperatur in 20, bezw. 30 ccm kalter, etwa 93 %-iger Schwefel-

[1] H. Schmitz, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906, S. 53.

säure gelöst. Nach dem Aufhören der Kohlenoxyd-Entwicklung wurde das Reaktionsgemisch vorsichtig in kaltes Wasser gegossen, wobei sich eine gelbe, zähe Masse ausschied, die sich bei längerem Stehen im zerstreuten Tageslichte allmählich etwas dunkler färbte. In den üblichen organischen Lösungsmitteln war sie leicht löslich, krystallisierte aber aus keinem von ihnen, weder beim Abkühlen, noch beim Verdunsten der Lösung, noch auch bei Zusatz von Wasser. Erst als das Rohprodukt mit verdünnter, kalter Kalilauge verrieben und dann einige Zeit (mehrere Minuten bis zwei Stunden) mit Äthylalkohol gekocht wurde, schieden sich beim Erkalten vollständig farblose, gut ausgebildete, prismatische Krystalle ab, die bei 86° schmolzen. Zahlreiche Verbrennungen von Substanzproben verschiedener Darstellung ergaben aber Zahlen, welche dem Prozentgehalt des erwarteten p-Äthyloxytriphenylcarbinols nicht entsprachen, ja sogar nicht sämtliche mit einander übereinstimmten, wie die beistehende Tabelle erkennen läßt.

Zu sicheren Schlüssen berechtigen die gefundenen Werte für Kohlenstoff und Wasserstoff leider nicht. Am ehesten dürften sie dahin zu deuten sein, daß das primär entstandene Carbinol durch den kochenden Alkohol in einen Äthyläther,

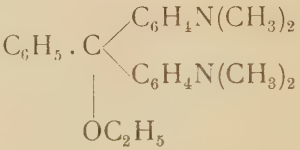


verwandelt worden ist, für den sich 83,11 % Kohlenstoff und 7,22 % Wasserstoff berechnen. Dieser Äther

Art der Darstellung und Krystallisationsmittel	Gewicht der angewandten Substanz	Gewicht CO_2	Gewicht H_2O	C %	H %
I. Aus kochendem *96 %-igem Alkohol* umkrystallisiert. Erste Darstellung.	0,1702	0,5126	0,1151	82,14 %	7,51 %
II. (Desgleichen)	0,1730	0,5240	0,1158	82,61 %	7,43 %
III. (Desgleichen) Zweite Darstellung.	0,1582	0,4759	0,1051	82,04 %	7,38 %
IV. (Desgleichen) Dritte Darstellung	0,1540	0,4654	0,1068	82,42 %	7,70 %
V. (Desgleichen)	0,1950	0,5898	0,1293	82,49 %	7,36 %
VI. Die Probe IV über den Schmelzpunkt erhitzt und bei 80° im Trockenschranke 8 Stunden gehalten und direkt verbrannt.	0,1670	0,5056	0,1128	82,57 %	7,50 %
VII. Neu dargestellte Probe 3 Stunden lang mit *absol. Äthylalkohol* gekocht und umkrystallisiert.	0,1820	0,5462	0,1211	81,85 %	7,59 %
VIII. Desgleichen	0,1830	0,5458	0,1246	81,34 %	7,56 %
IX. Die Probe III aus kochendem *Methylalkohol* umkrystallisiert.	0,1736	0,5311	0,1286	83,06 %	8,23 %
X. Die Substanz IX, durch Verdunsten aus Petroläther umkrystallisiert.	0,1816	0,5588	0,1273	83,92 %	7,10 %
Für p-Äthoxytriphenylcarbinol berechnet $C_{21}H_{20}O_2$:				82,89 %,	6,58 %

ist bereits von Bistrzycki und Herbst[1] hergestellt worden und besitzt fast den gleichen Schmelzpunkt (87°), wie der vorliegende Körper (86°).

Eine derartige Umwandlung wäre nicht überraschend, da Otto Fischer[2] bereits vor 30 Jahren gezeigt hat, daß die Carbinolbase des Bittermandelölgrüns schon beim Umkrystallisieren aus Alkohol in einen Äthyläther von der Formel:



umgewandelt wird.

Auch die Carbinolbasen anderer Triphenylmethanfarbstoffe unterliegen der gleichen Reaktion.[3]

Allein es muß darauf hingewiesen werden, daß die Analysen des vorliegenden Produktes von dem berechneten Prozentgehalt des Diäthyläthers erheblicher abweichen als zulässig. Nimmt man an, daß der Körper noch eine semimolekulare Menge Krystallalkohol enthält, so kommt man zu einer besseren Übereinstimmung der berechneten und der bei VII und VIII gefundenen Zahlen — Ber. f. $C_{23}H_{24}O_2 + \frac{1}{2}C_2H_6O$: C 81,13, H 7,60 % — indessen gelang es nicht, den vermuteten Gehalt an Krystallalkohol nachzuweisen. So wird man zu der Annahme gedrängt, daß das Äthoxycarbinol, außer der Äthylierung noch eine andere Umwandlung erlitten hat, über deren Natur spätere Untersuchungen entscheiden müssen.

[1] Ber. **35,** 3134 (1902).

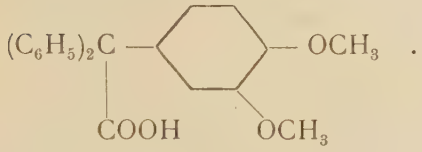
[2] Ann. d. Chem. **206,** 132 (1881).

[3] Otto Fischer Ber. **33,** 3356 (1900); ferner Chem. Zentralblatt **1902,** I, 471.

III.

Kondensation der Benzilsäure mit Veratrol:

3.4-Dimethoxytriphenylessigsäure,



6,6 g Benzilsäure (1 Molekül) und 4.5 g Veratrol (1 1/4 Mol.) wurden in Benzol gelöst und nach Zugabe von 4,5 ccm (= 10 g) Zinntetrachlorid (1 1/4 Mol.) 40 Minuten lang auf dem Wasserbade gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde analog dem aus Anisol (S. 25 ff.) weiter verarbeitet und ergab die erwartete Dimethoxysäure als weißes, krystallinisches Pulver in einer Ausbeute von 85 % der theoretisch berechneten Menge. Aus absolutem Alkohol krystallisiert die Säure in mikroskopischen, farblosen, zu Aggregaten vereinigten, vierseitigen Prismen, welche gewöhnlich (siehe Seite 48) bei 168° schmelzen. Sie enthalten ein Molekül Krystallalkohol, der sich teilweise bei Zimmertemperatur, unter Verwitterung der Krystalle verflüchtigt:

2,2230 g Säure verloren
0,1730 g bei Zimmertemperatur und weitere
0,0966 g beim Erhitzen auf 110°, also
0,2696 g zusammen.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4C_2H_5OH$:
12,13 % C_2H_5OH	11,67 %

Analyse der bei 110° getrockneten Verbindung:

0,1964 g Substanz lieferten
0,5462 g Kohlendioxyd und
0,1044 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_4$:
75,84 %	C	75,86 %
5,91 %	H	5,75 %

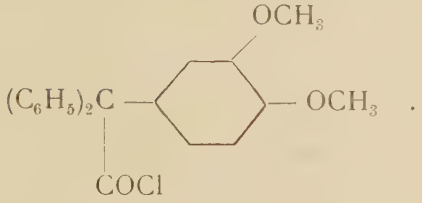
In Eisessig ist die Dimethoxysäure leicht löslich und krystallisiert daraus in Form von kleinen, flachen Prismen. In kochendem Methyl- oder Äthylalkohol oder Benzol ist sie gleichfalls leicht löslich. Von 50 %-iger Essigsäure wird sie ziemlich leicht aufgenommen und ist daraus gut krystallisierbar. Dagegen ist die Löslichkeit der Säure in Ligroin äußerst gering.

Ähnlich manchen anderen Derivaten des Triphenylmethans, z. B. der 4-Oxy-3-Carboxmethyl-triphenylessigsäure von Bistrzycki und Landtwing[1], scheint auch die vorliegende Dimethoxysäure in zwei Modifikationen auftreten zu können, da sie zweimal unter anscheinend den gleichen Bedingungen, wie die oben angegebenen, mit dem höheren Schmelzpunkt 202° erhalten wurde. Leider gelang es später nicht mehr, diese zweite Form wiederzuerhalten, und die zur Verfügung stehende Menge reichte zur näheren Charakterisierung nicht aus.

Das *Ammoniumsalz* aus der Säure vom Schmelzpunkt 168° ist gut krystallisierbar in Form mikroskopischer, flacher Täfelchen. Das *Natriumsalz* bildet mikroskopische, vierseitige Blättchen.

[1] Vergl. Landtwing, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906, S. 23 ff.

3.4-Dimethoxytriphenylacetylchlorid,



Auf ganz analoge Weise wie das p-Methoxysäurechlorid (S. 33) wurde auch das Dimethoxy-triphenylacetylchlorid erhalten. Das auf Eis gegossene und mit Eiswasser verriebene, ölige Reaktionsgemisch erstarrt nach ungefähr zwei Stunden zu einem weißen, krystallinischen Pulver, welches auf einem Tonteller im Exsikkator getrocknet und durch Verdunstenlassen der ätherischen Lösung über Paraffin im ausgepumpten Exsikkator [1] in Form von farblosen, gut ausgebildeten Prismen erhalten wurde. Die Substanz beginnt bei 97° zu erweichen, schmilzt aber erst zwischen 100° und 100,5°, indem eine Gasentwickelung eben bemerkbar wird.

Das Chlorid färbt sich im Exsikkator über Calciumchlorid rötlich (ähnlich wie das Carbinol, S. 51). An der Luft entfärbt es sich fast augenblicklich.

Eine (nach Carius) ausgeführte Chlorbestimmung bestätigte die angenommene Formel:

0,1996 g Substanz gaben
0,0778 g Silberchlorid.

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Cl$:
Cl 9,63	Cl 9,67 %.

[1] Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **12**, 1294 (1879).

Das Chlorid ist in der Kälte sehr leicht in Benzol, weniger in Äther löslich ; von Ligroin wird es erst beim Kochen reichlich aufgenommen und krystallisiert daraus in warzenförmigen Gebilden, die aus mikroskopischen, flachen Prismen bestehen. Aus Benzol + Petroläther scheidet es sich in kleinen, wohlausgebildeten, flachen, abgestumpften Prismen aus. Durch kochendes Wasser wird es, ähnlich dem Triphenyl-acetylchlorid [1], nur langsam angegriffen, relativ schneller, aber immer noch recht langsam durch siedenden, verdünnten Alkohol.

Quantitative Kohlenoxydabspaltung.

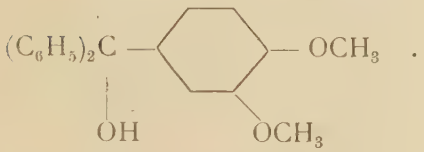
0,1636 g Substanz gaben, für sich erhitzt, 10,85 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 13° und 713,5 mm Druck.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3Cl$ — CO :
7,37 %	CO	7,64 %

Die Gasentwicklung beginnt schon bei der Schmelztemperatur (100°). Um die Reaktion zu beschleunigen, wurde das Glycerinbad auf 150° erhitzt. Zum Schluß wurde die Temperatur noch auf 170° gesteigert, ohne daß sich das Volumen des Gases vermehrte. Bei zweitägigem Stehen über konzentrierter Kalilauge (im Azotometer) blieb die Menge des Kohlenoxydes gleichfalls konstant, was für die Abwesenheit von Methylchlorid sprach.

[1] Schmidlin und Hodgson, Ber. **41**, 438 ff. (1908) ; auch Bistrzycki und Landtwing, ebenda S. 687.

3.4-Dimethoxytriphenylcarbinol,



Die Seite 47 beschriebene Dimethoxysäure läßt sich sehr leicht in das entsprechende Carbinol überführen: 1 g derselben wird von 6 ccm 93 %-iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur binnen 10 Minuten fast quantitativ entcarbonyliert. Beim Eingießen in Wasser fällt aus dieser Lösung das gelb gefärbte Carbinol aus. Aus 96 %-igem Alkohol, sodann aus Benzol + Ligroin unter Anwendung von Tierkohle umkrystallisiert, bildet es farblose, bei 150,5° schmelzende, mikroskopische Prismen. Im Exsikkator färbt es sich beim Aufbewahren rot, an feuchter Luft oder beim Anhauchen wird es wieder farblos.

Das Carbinol ist in kochendem Alkohol leicht, in siedendem Ligroin schwer löslich und krystallisiert aus letzterem beim Erkalten in konzentrischen Büscheln mikroskopischer Nadeln. Die Lösung in Eisessig, von dem es schon bei Zimmertemperatur reichlich aufgenommen wird, ist schwach gelblich gefärbt. Beim Erwärmen wird sie deutlich gelb. Auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure in der Kälte nimmt sie eine orangerote Färbung an. (Halochromie [1].) Auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot.

Analyse der bei 75° getrockneten Verbindung:

[1] Baeyer, Ber. **35,** 1190, 3014 (1902); **38,** 1156 ff. (1905); Zeitsch. f. angew. Chem. **19,** 1289 (1906).

0,1790 g Substanz gaben
0,5182 g Kohlendioxyd und
0,1068 g Wasser.

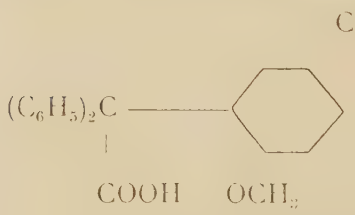
Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_3$:
78,95 %	C	78,75 %
6,63 %	H	6,25 %

Der Körper ist mit dem von Sachs und Thonet [1] aus Brombenzol und Benzoylveratrol nach der Methode von Barbier und Grignard dargestellten Produkt identisch, für das der Schmelzpunkt 151,5° angegeben wird.

IV.

Kondensation der Benzilsäure mit p-Tolylmethyläther :

2-Methoxy-5-methyl-triphenylessigsäure,



Der verwendete sog. p-Kresolmethyläther besaß den Siedepunkt : 173,5° bei 714 mm Druck. R. Schiff [2] gibt 175,5° für 762,3 mm an.

[1] Ber. **37,** 3333, (1904).
[2] Ber. **19,** 561 (1886).

Die Kondensation mit dem Äther wurde ganz so wie die mit Anisol vorgenommen. Zur Verwendung gelangten :

6,6 g Benzilsäure,
4,5 g p-Kresolmethyläther,
4,5 g Zinntetrachlorid,
100 ccm Benzol.

Kochdauer : 40 Minuten.

Die rohe Säure fiel aus der alkalischen Schicht auf Zusatz von Salzsäure als weißes, krystallinisches Pulver aus. War zum Ausschütteln eine zu konzentrierte oder mehr als 60° warme Soda-Lösung gebraucht worden, so fiel die Säure gelb gefärbt aus und ließ sich dann nur durch mehrmaliges Wiederauflösen in Natriumcarbonatlösung und Ausfällen mit Salzsäure entfärben. Die reine Säure liefert ein vollständig weißes, die gelb gefärbte aber ein gelbliches Carbinol (S. 57).

Aus 96 %-igem Alkohol krystallisiert die Säure in farblosen, mikroskopischen, meist sechsseitigen Prismen, deren Schmelzpunkt bei 201°–202° liegt. In kochendem Methylalkohol sind sie ziemlich leicht löslich ; leichter in siedendem Benzol, aus welchem sich beim Erkalten scharfkantige, tafelförmig ausgebildete, sechsseitige Prismen ausscheiden. Aus Eisessig, von dem sie beim Kochen gleichfalls leicht aufgenommen wird, krystallisiert die Säure in zu Drusen vereinigten, mikroskopischen Prismen. In 50 %-iger Essigsäure ist sie dagegen auffällig schwer löslich. Zur Analyse wurde sie bei 110° getrocknet.

0,1441 g Substanz lieferten
0,4186 g Kohlendioxyd und
0,0806 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:
79,23 %	C	79,52 %
6,21 %	H	6,02 %

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure von Zimmertemperatur bei einigem Schütteln unter Kohlenoxydabspaltung mit grüner Farbe, die beim Erhitzen zunächst tiefer wird und nachher in Braun übergeht. Auch in diesem Falle kommt die Menge des entwickelten Kohlenoxydes der theoretischen sehr nahe. Der Hauptanteil derselben wird schon bei gewöhnlicher Temperatur frei, doch wurde bei der quantitativen Bestimmung noch bis auf 170° erhitzt. Dabei trat Sulfonierung des primär gebildeten Carbinols (S. 43) ein ; denn die erkaltete schwefelsaure Lösung lieferte beim Eingießen in Wasser keinen Niederschlag.

0,1546 g Substanz gaben
11,55 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
21° und 701 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$ — CO :
7,87 % CO	8,43 % CO

Daß der Eingriff des Benzilsäurerestes in die Ortho-Stellung zur Methoxylgruppe stattgefunden hat, steht außer Zweifel, die Para-Stellung ist ja besetzt, und die Meta-Stellung kommt hierfür nicht in Frage. Es verdient hervorgehoben zu werden, daß dieser Eintritt sich nicht merklich schwerer vollzieht, als der in die Para-Stellung, wenn letztere frei ist.

Kaliumsalz.

1 g Substanz wurde in heißer, verdünnter Kalilauge gelöst und mit konzentrierter Kalilauge versetzt. Dabei schied sich das Salz als weißer, lockerer Niederschlag ab, der, aus Wasser + Kalilauge umkrystallisiert, in farblose Nadeln überging, welche sich unter Braunfärbung und Verflüssigung zwischen 220°–230° zersetzten.

Analyse:

0,1802 g vakuumtrockenes Salz gaben
0,0426 g Kaliumsulfat

Gefunden:	Berechnet für $C_{22}H_{19}O_3K$:
10,61 % K	10,58 % K

Das *Ammoniumsalz* krystallisiert aus Wasser in mikroskopischen Prismen, die oft zu dichten, konzentrischen Aggregaten vereinigt sind.

Methylester,

$$\overset{(1)}{(C_6H_5)_2C} — C_6H_3\overset{(2)}{(OCH_3)} . \overset{(5)}{CH_3}$$
$$| $$
$$COOCH_3$$

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die kalte, alkoholische Lösung der Methoxymethyltriphenylessigsäure konnte kein Ester gewonnen werden, wie nach den Feststellungen von Heyl und V. Meyer[1] zu erwarten war. Dagegen gelang die Esterifizierung leicht auf folgendem Wege:

[1] Ber. **28**, 2788 (1895).

1 g Säure wurde in verdünnter Kalilauge gelöst und ½ Stunde mit überschüssigem Dimethylsulfat geschüttelt. Dann wurde das Gemisch ebenso lange auf dem Wasserbade erwärmt, wobei die Lösung andauernd alkalisch gehalten wurde, nötigenfalls durch erneuten Zusatz von Kalilauge. Der gebildete Niederschlag wurde filtriert, ausgewaschen und aus Methylalkohol krystallisiert. Dabei scheidet er sich in mikroskopischen, kurzen Prismen aus, aus Eisessig dagegen, in langen, gekreuzten, anscheinend monoklinen Stäbchen, welche bei 140° schmolzen.

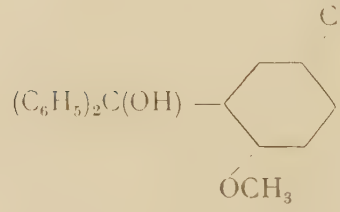
Der Ester ist schon in kaltem Benzol leicht löslich, ziemlich leicht in kochendem Ligroin, ähnlich in siedendem Methylalkohol.

Analyse:

0,1902 g bei 80° getrockneter Substanz gaben
0,5526 g Kohlendioxyd und
0,1136 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{22}O_3$:
79,24 %	C	79,04 %
6,63 %	H	6,35 %

2-Methoxy-5-methyltriphenylcarbinol,



5 g der reinen o-Methoxysäure gehen, mit 30 ccm 93 %-iger Schwefelsäure übergossen, binnen einer Stunde

unter Kohlenoxydabspaltung mit grüner Farbe klar in Lösung. Sie liefert beim Eingießen in Wasser das Carbinol als weißen Niederschlag. Aus Eisessig + Wasser krystallisiert dieser in mikroskopischen, völlig farblosen, bisweilen tafelförmig ausgebildeten Prismen, die bei 120,5° schmolzen. Zur Analyse wurden sie bei 70° getrocknet.

0,1819 g Substanz gaben
0,5502 g Kohlendioxyd und
0,1104 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{21}H_{20}O_2$:
82,50 %	C	82,89 %
6,77 %	H	6,58 %

Dieses Carbinol löst sich leicht schon in kaltem Benzol oder in kochendem Äthylalkohol, ziemlich leicht in siedendem Methylalkohol, weniger in Äther. Von kochendem Ligroin wird es reichlich aufgenommen, ist dagegen sehr wenig löslich in kochender 50 %-iger Essigsäure.

Die Lösung des reinen Carbinols in Eisessig ist absolut farblos, wird aber bei Zusatz einer nicht zu geringen Menge rauchender Salz- oder Schwefelsäure grün (mit einem Stich nach blau) gefärbt. Mit Zinkchlorid in einem Reagensglas erhitzt, gibt es eine grüne Schmelze.

Versuch, das 2-Methoxy-5-methyldiphenylchlormethan zu isolieren.

Man sollte erwarten, daß sich das Carbinolhydroxyl in dem vorliegenden o-Methoxycarbinol durch Chlor in derselben Weise ersetzen lassen würde, wie im p-Meth-

oxytriphenylcarbinol und manchen Derivaten desselben. Merkwürdigerweise ist das nicht der Fall. Die Umsetzung zwischen dem Carbinolhydroxyl und Salzsäuregas scheint sehr unvollständig zu sein, möglicherweise infolge einer sterischen Behinderung der Reaktion durch die Methoxylgruppe in Ortho-Stellung.

Durch eine Lösung von 1 g Carbinol in trockenem Äther wurde eine Stunde lang trockenes Salzsäuregas hindurchgeleitet, wobei sie sich zuerst rot, dann braun und endlich tief grün färbte. Eine Abscheidung von Krystallen war nicht zu beobachten. Wurde die Lösung aber im Vakuum über Paraffin und Natronkalk verdunstet, so hinterblieben millimeterlange, farblose Täfelchen, welche, aus Ligroin umkrystallisiert, unscharf bei 113° schmolzen (Schmelzpunkt des Carbinols 120,5°).

Die nach Carius ausgeführte Analyse ergab leider einen viel zu geringen Chlorgehalt.

0,1756 g Substanz lieferten
0,0150 g Silberchlorid.

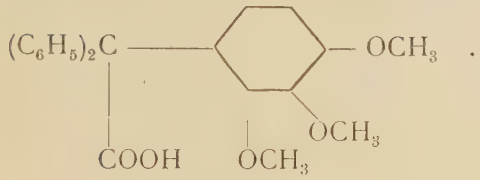
Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{19}OCl$:
2,11 % Cl	10,99 % Cl

Die beabsichtigte Überführung des Carbinolchlorides in ein o-Fuchson-Derivat durch Abspaltung von Methylchlorid mußte daher unterbleiben.

V.

Kondensation von Benzilsäure mit Pyrogalloltrimethyläther:

2.3.4-Trimethoxy-triphenylessigsäure,



Die Kondensation wurde in der Seite 25 ff. beschriebenen Weise durchgeführt mit:

6,6 g Benzilsäure (1 Mol.),
6 g Pyrogalloltrimethyläther (1 1/4 Mol.),
4,5 ccm Zinntetrachlorid (1 1/4 Mol.),
90 ccm Benzol.

Die Kochdauer betrug 30 Minuten. Wurde dies Reaktionsgemisch mit warmer (50°) Sodalösung durchgeschüttelt, so nahm diese die gebildete Trimethoxysäure auf; doch schied sich dabei in der alkalischen Schicht eine nicht unbeträchtliche Menge von Benzilid (vergl. S. 13) aus. Die Benzolschicht trennte sich infolge einer Emulsionsbildung nur schlecht von der wäßrigen Schicht, bis Ätherzusatz diesen Übelstand beseitigte. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung schied sich die Trimethoxysäure als weißes, krystallinisches Pulver ab. Die Ausbeute war recht befriedigend. Aus Benzol + Ligroin oder Alkohol + Wasser krystallisierte die Säure

in farblosen, mikroskopischen Prismen, die nach kurz vorhergehendem Erweichen bei 202°–203° schmolzen.

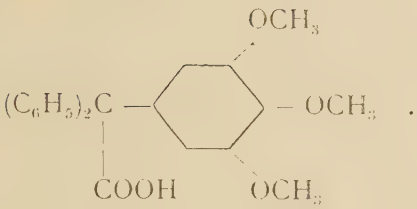
In siedendem, absolutem Äthylalkohol ist sie leicht, in kochendem Methylalkohol dagegen nur sehr schwer löslich. Beim Erkalten der methylalkoholischen Lösung krystallisiert die Säure in mikroskopischen, gut ausgebildeten Täfelchen. Auch aus kochender 50 %-iger Essigsäure, von welcher sie nur schwer aufgenommen wird, krystallisiert sie gut und zwar in feinen, langen, glänzenden, flachen Prismen, die mehrere Millimeter lang werden können.

Zur Analyse wurde die Säure bei 60° getrocknet.

0,1674 g Substanz ergaben
0,4461 g Kohlendioxyd und
0,0904 g Wasser.

Gefunden :		Berechnet für $C_{23}H_{22}O_5$:
72,66 %	C	73,02 %
6,00 %	H	5,82 %

Was die Konstitution der vorliegenden Säure betrifft, so war die in der Überschrift angeführte Formel schon von vornherein wahrscheinlich, indem nämlich der Eingriff des Benzilsäurerestes in die Para-Stellung zu einer und in die Ortho-Stellung zu einer anderen Methyloxylgruppe den schon öfters beobachteten Kondensationsverhältnissen mehrwertiger Phenole oder ihrer Äther entspricht. Diese Konstitutionsannahme wurde zur Gewißheit, als es gelang, die Trimethoxysäure zu entmethylieren (S. 63) und sie dabei in ein Lacton überzuführen, dessen Entstehung die zweite denkbare Formel der Säure



ausschließt.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Trimethoxysäure mit roter Farbe, unter Kohlenoxydabspaltung schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf.

Eine quantitative Entcarbonylierung lieferte folgende Zahl:

0,1992 g Substanz gaben
12,3 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 711,5 mm Druck.

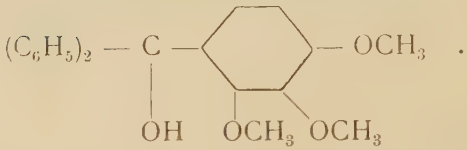
Gefunden:	Berechnet für $C_{23}H_{22}O_5 - CO$:
6,88 % CO	7,40 % CO

Die Temperatur der schwefelsauren Lösung wurde allmählich bis auf 180° gesteigert, wobei aber eine Schwefeldioxydentwicklung zu beobachten war. [1]

Von verdünnter Natriumbicarbonat-Lösung wird die Säure beim Anwärmen aufgenommen, durch verdünntes Ammoniakwasser schon in der Kälte klar aufgelöst. Das dabei gebildete *Ammoniumsalz* wird durch Zusatz von Salmiaklösung ausgesalzen. Es krystallisiert aus Wasser, eventuell nach Zusatz von etwas Ammoniumchlorid in kurzen, sechsseitigen Prismen oder Täfelchen.

[1] Vergl. Bistrzycki u. v. Siemiradzki, Ber. **39**, 53—54 (1906).

2.3.4-Trimethoxytriphenylcarbinol,



Wird die Trimethoxytriphenylessigsäure mit konzentrierter Schwefelsäure übergossen, so erfolgt unter Rotfärbung eine energische Kohlenoxydabspaltung. Entweicht auch beim Schütteln kein Gas mehr, so wird die Lösung in ungefähr das zwanzigfache Volumen kalten Wassers in dünnem Strahle gegossen, wobei sich das Carbinol als weißer Niederschlag abscheidet. Im Exsikkator färbt sich auch dieser Körper (vergl. S. 49 und 51) rötlich, an feuchter Luft wird er bald wieder heller. Aus Alkohol krystallisiert er in farblosen, mikroskopischen, abgestumpften, sechsseitigen, kurzen Prismen, die bei 140,5°–141,5° schmelzen.

In siedendem Eisessig ist das Carbinol leicht löslich ; auf Zusatz eines Tropfens konzentrierter Salzsäure wird diese Lösung rot, mit mehr Salzsäure versetzt, intensiv braunrot. Das Carbinol ist auch in kaltem Benzol leicht, in kaltem Äther dagegen schwer löslich. Von Methylalkohol wird es auch in der Siedehitze nur wenig aufgenommen ; etwas leichter von absolutem Äthylalkohol, ziemlich schwer auch von kaltem Ligroin.

Analyse der im Vakuum getrockneten Verbindung :

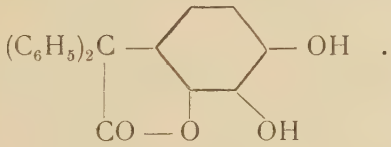
0,1966 g Substanz gaben
0,5446 g Kohlendioxyd und
0,1122 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{22}H_{22}O_4$:
75,55 %	C	75,43 %
6,34 %	H	6,28 %

Versuche zur Darstellung des entsprechenden Chlorides konnten nicht mehr unternommen werden. Wenn es sich erhalten läßt, d. h. wenn das Methoxyl in Ortho-Stellung seiner Gewinnung nicht hinderlich ist (S. 58), dürfte es beim Erhitzen ein Dimethoxy-p-Fuchson liefern.

Entmethylierung der 2.3.4-Trimethoxytriphenylessigsäure:

2.3.4-Trioxytriphenylessigsäurelacton,



Die Entmethylierung der Trimethoxysäure mit Hilfe von Jodwasserstoffsäure ist ziemlich schwierig, gelang aber bei dreistündigem Kochen von 1 g Säure mit 2 ccm Essigsäureanhydrid [1] und 8 ccm Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1,96.

Das Reaktionsgemisch wurde in eine verdünnte Thiosulfatlösung gegossen, die das ausgeschiedene Jod aufnahm. Dabei fiel ein dunkel gefärbtes Öl aus, das bald zu einem krystallinischen, weißen Pulver erstarrte, dem Lacton der primär gebildeten Trioxytriphenylessigsäure. Sollte ein Teil der Trimethoxysäure noch unverändert geblieben sein, so kann man das Lacton

[1] Vergl. H. von Liebig, Journ. für prakt. Chemie, N. F. **76,** 368 (1907).

unschwer davon abtrennen, da es in heißer 50 %-iger Essigsäure leicht, die Säure dagegen darin sehr schwer löslich ist.

Aus verdünntem Alkohol krystallisiert das Lacton in farblosen, bei 179°–181° schmelzenden Prismen. Sie sind nur spurenweise löslich in kochendem Wasser, sehr wenig auch in heißem Ligroin. In absolutem Alkohol oder Äther sind sie schon bei Zimmertemperatur leicht, in kochendem Benzol ziemlich leicht löslich.

Zur Verbrennung wurde die Verbindung bei 90° getrocknet.

0,1754 g Substanz gaben
0,4854 g Kohlendioxyd und
0,0740 g Wasser.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{14}O_4$:
75,48 %	C	75,47 %
4,68 %	H	4,40 %

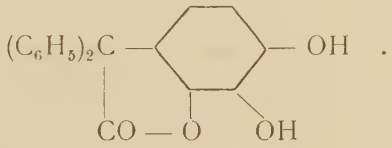
Als Phenol löst sich dieser Körper in verdünnter Kalilauge. Die Lösung färbt sich alsbald rotbraun, offenbar infolge einer Oxydation durch den Luftsauerstoff. Selbst von verdünnter Sodalösung wird er beim Erhitzen aufgenommen; beim Erkalten, noch mehr auf Zusatz von gesättigter Natriumchloridlösung, scheidet sich in Flocken ein *Natriumsalz* aus, das wieder in Lösung geht, wenn man mehr Wasser zugibt.

Das Lacton löst sich in konzentrierter Schwefelsäure erst beim Anwärmen mit zunächst bräunlichgelber Farbe, die bei weiterem Erhitzen in ein dunkles Rötlichbraun übergeht.

Durch Erhitzen von Benzilsäure mit Pyrogallol ohne Zusatz eines Kondensationsmittels hatte Hans

von Liebig[1] ein 2.3.4-Trioxytritansäurelacton erhalten, das er folgendermaßen beschreibt: « Aus Benzol ziemlich große Krystalle, die sich in heißer Soda leicht lösen. Schmelzpunkt 184°. Färbt sich mit starker Schwefelsäure schwach rosa. » Letztere Färbung zeigte das vorliegende Lacton bei Zimmertemperatur mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 nicht. Doch ist an seiner Identität mit dem Lacton von Liebig nicht zu zweifeln.

Andererseits war von Rentschler[2] durch Kondensation von Benzilsäure mit Pyrogallol vermittels Zinntetrachlorid in Benzollösung ein Körper dargestellt worden, der bei 264° schmolz und seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung nach gleichfalls als ein Lacton von der Formel:



aufzufassen war.

Dieses Lacton ist im hiesigen Laboratorium auch von anderer Seite wiederholt dargestellt worden, wobei die Angaben von Rentschler bezüglich der Eigenschaften vollständig bestätigt gefunden wurden, während allerdings die Ausbeute an *reiner* Substanz stark zu wünschen übrig ließ. Demnach schien es jetzt nicht überflüssig, letztere Kondensation wieder aufzunehmen und zwar unter den gleichen, wie auch unter abgeänderten Bedingungen.

[1] Ber. **41**, 1648 (1909).

[2] Rentschler, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1906. S. 36 ff.

VI.

Kondensation der Benzilsäure mit Pyrogallol.

Zuerst wurde diese Kondensation genau nach den Angaben Rentschlers ausgeführt, nämlich bei Gegenwart eines Überschusses an Zinntetrachlorid.

Es wurde verwendet:

3 g Benzilsäure (1 $^1/_4$ Mol.),
1,7 g Pyrogallol (1 $^1/_4$ Mol.),
6 g = 2,7 ccm Zinntetrachlorid (2 $^1/_4$ Mol.).

Das in 100 ccm Benzol gelöste Gemisch wurde 45 Minuten auf dem Wasserbade gekocht, dann mit salzsäurehaltigem Wasser und hierauf mit sehr verdünnter Sodalösung gewaschen. Die von der Waschflüssigkeit getrennte Benzolschicht wurde mit Calciumchlorid getrocknet und bei gewöhnlicher Temperatur der Verdunstung überlassen. Es hinterblieb ein violett gefärbter, krystallinischer Rückstand, etwa 3 g. Aus Alkohol oder Benzol + Ligroin umkrystallisiert, besaß er in der Tat den von Rentschler angegebenen Schmelzpunkt 264°. Die Verluste bei der Krystallisation waren ganz außerordentlich groß. Als aber zur Gewinnung größerer Substanzmengen die Kondensation etwa achtmal wiederholt wurde, gelang es nie mehr, ein Lacton vom Schmelzpunkt 264° zu erhalten, das Produkt wies jetzt vielmehr stets den Schmelzpunkt des Liebig'schen Lactons (S. 65) 184° auf, auch dann, wenn die Mengenverhältnisse der Komponenten des Reaktionsgemisches in verschiedenen Richtungen abgeändert wurden. Anscheinend kann das vorliegende

Lacton demnach in zwei Modifikationen vorkommen, deren Existenzbedingungen leider nicht präzisiert werden konnten. Ähnliches ist bei manchen anderen Triphenylmethanderivaten der Fall, wie Sobolewski[1] kürzlich des näheren auseinandergesetzt hat.

[1] Sobolewski, Dissertation, Freiburg, Schweiz, 1911, S. 10 ff.

II. TEIL.

Über die Bedingungen der Entcarbonylierung tertiärer Säuren.

Einleitung.

Die zahlreichen Kohlenoxydabspaltungen, welche im hiesigen Laboratorium unternommen wurden, sind fast sämtlich mit der reinen Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,84 (von der Firma Kahlbaum) ausgeführt worden. Sie ist nach der Tabelle von Lunge und Isler 95,60 %-ig. Schwankungen in diesem Prozentgehalt erwiesen sich als ohne merklichen Einfluß; dagegen zeigten die Seite 18 erwähnten wenigen und ganz vereinzelten Beobachtungen, daß größere Verminderungen der Konzentration die Reaktion praktisch vollständig verhinderten, während bei Anwendung von 100 %-iger oder schwach rauchender Schwefelsäure die Kohlenoxydabspaltung energischer und bei niedrigerer Temperatur vor sich ging.

Die folgenden systematischen Versuche sollen in einer ersten Reihe (I.) darüber orientieren, wie weit in zwei als Beispiel gewählten Fällen die Konzentration der wäßrigen Schwefelsäure herabgesetzt werden kann, ohne daß ihre Anwendbarkeit zur Kohlenoxydabspaltung erheblich beeinträchtigt oder ganz aufgehoben wird.

In einem weiteren Abschnitt (II.) werden einige Versuche beschrieben, die zeigen, welchen Einfluß die Verwendung von verdünnter Schwefelsäure bei der Entcarbonylierung von p-Oxytriphenylessigsäure auf die *Ausbeuten* an Carbinol hat.

Hierauf sollen (Abschnitt III) Kohlenoxydabspaltungen besprochen werden, die mit einer Mischung aus absoluter Schwefelsäure und Eisessig ausgeführt wurden, und im Anschluß hieran die unerwartete Reaktion zwischen Schwefelsäure und verschiedenen Eisessigsorten.

Zum Schluß (IV) folgen einige Bemerkungen über die Sulfonierung von p-Oxytriphenylcarbinol.

I.

Einfluß der Konzentration wässriger Schwefelsäuren auf ihr Entcarbonylierungsvermögen.

Zunächst wurde die als Ausgangsmaterial verwendete « Schwefelsäure 1,84 » (Kahlbaum) nach gehöriger Verdünnung titrimetrisch auf ihren Gehalt an Schwefelsäure untersucht. Die so festgestellten Konzentrationen stimmten mit den aräometrisch ermittelten in allen Fällen hinreichend überein. Eine absolute Genauigkeit bei der Bestimmung des Prozentgehaltes, wie sie für die schon Seite 20 erwähnte Arbeit von Bredig und Lichty erforderlich war, wurde in dem vorliegenden Falle als entbehrlich nicht angestrebt.

Als tertiäre Säuren gelangten die p-Methoxytriphenylessigsäure und die Trimethylessigsäure zur Verwendung. Die Ausführung der Bestimmung erfolgte auf die S. 41 ff. angegebene Weise.

Über die Resultate gibt folgende Tabelle Aufschluß.

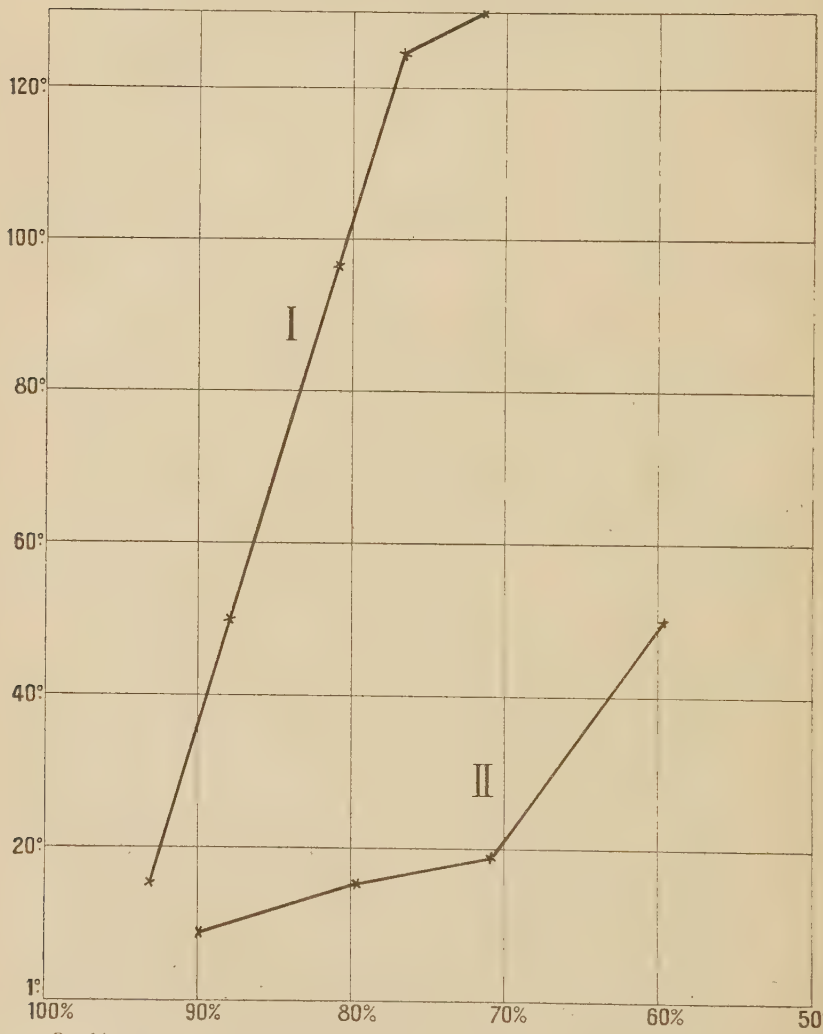
Tabelle I.

Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$ — CO : 8,80 % CO

Konzentration der Schwefelsäure	93,0 %	87,7 %	81,4 %	77,7 %	72,5 %
Gewicht der benutzten Substanz in Gramm .	0,2022	0,1838	0,2061	0,1548	0,1660
Volumen der benutzten Schwefelsäure . . .	25 ccm	10 ccm	10 ccm	25 ccm	25 ccm
Volumen an feuchtem Kohlenoxyd in ccm .	16,4	15,1	16,5	13,8	14,3
Temperatur der Kalilauge bei der Ablesung .	17°	17°	17,5°	14°	18°
Barometerstand bei der Ablesung in mm. . .	704	701	701	711,5	688,5
Gefunden CO %	8,73	8,82	8,40	8,40	9,09
Anfangstemperatur der CO-Entwickelung . .	17°	50°	97°	125°	130°
Temperaturoptimum der CO-Entwickelung .	50°	70°	120-135°	140-150°	160°
Maximum der Temperatur	126°	95	140°	160°	175°
Farbe der Lösung am Ende der Reaktion . .	rot	rot	grau	braun	schwarz
Verhalten der schwefelsauren Lösung beim Eingießen in Wasser	Fällung des reinen Carbinols	Fällung des reinen Carbinols	Grauer Niederschlag	Keine Carbinolabscheidung	Keine Carbinolabscheidung

Graphische Darstellung

der Schwefelsäurekonzentrationen und der entsprechenden Temperaturen beim Beginn der Kohlenoxydentwicklung.



Ordinate: Temperaturen der beginnenden Kohlenoxydentwicklung.
Abszisse: Prozentgehalte an Schwefelsäure, I. der wäßrigen Schwefelsäure, II. des Eisessig-Schwefelsäuregemisches.

p-Methoxytriphenylessigsäure.

Von jedem angeführten Kohlenoxydvolumen ist das der beigemengten Luft schon in Abzug gebracht. (Vergl. S. 43.) Aus der Tabelle ist zunächst die unerwartete Tatsache zu entnehmen, daß die 72,5 %-ige Schwefelsäure noch eine ebenso große Menge von Kohlenmonoxyd liefert wie die 93 %-ige, ja sogar noch ein wenig mehr. Das Plus über die *berechnete* Menge von Kohlenoxyd hinaus dürfte auf eine kleine Oxydation der Methoxytriphenylessigsäure zurückzuführen sein, deren schwefelsaure Lösung in diesem Falle am Ende der Reaktion *schwarz* gefärbt war.

Wahrscheinlich würde eine noch verdünntere Schwefelsäure auch noch entcarbonylierend wirken; doch konnte ein entsprechender Versuch unter den gleichen Bedingungen (im offenen Apparat) nicht angestellt werden, weil bereits bei der 72,5 %-igen Schwefelsäure die notwendige Endtemperatur etwas höher als der Siedepunkt 165° [1] lag.

Die Anfangstemperatur der Kohlenoxydentwicklung hängt von der Konzentration der verwendeten Schwefelsäure ab. Zwischen 93 % und rund 78 % steigt diese Anfangstemperatur ganz regelmäßig mit sinkender Konzentration, wie die graphische Darstellung erkennen läßt. Zwischen 78 % und 72,5 % erscheint diese Abhängigkeit nicht mehr in der *gleichen* Weise sich geltend zu machen

Die Angaben über die Anfangstemperaturen der Kohlenoxydentwicklung sowie über deren Temperaturoptima sind nur Annäherungsdaten. Das Temperaturmaximum jedes Versuches liegt um etwa 20° höher als

[1] Lunge, Ber. (1878) **11**, 370.

die beobachtete Endtemperatur der Kohlenoxydentwickelung. Da letztere aber sehr unsicher festzustellen war, sind auch die Angaben für die Maximaltemperaturen nur Annäherungszahlen.

Schon bei Verwendung der 81,4 %-igen Schwefelsäure dürfte das nicht flüchtige Reaktionsprodukt eine weitergehende Veränderung erlitten haben, worauf die graue Farbe der schwefelsauren Lösung hindeutet. Verdünntere Schwefelsäuren oder vielmehr die ihnen entsprechenden höheren Reaktionstemperaturen scheinen sekundäre Veränderungen in noch höherem Maße herbeizuführen. Aus den Schwefelsäuren der beiden ersten Konzentrationen konnte noch reines Carbinol isoliert werden.

Näheres über die Ausbeuteverhältnisse siehe S. 78.

Entcarbonylierung der Trimethylessigsäure mittels 80 %-iger Schwefelsäure.

Wie Bistrzycki und Mauron[1] gezeigt haben, unterliegt zwar die Trimethylessigsäure unter dem Einfluß von etwa 93 %-iger Schwefelsäure einer fast quantitativen Kohlenoxydabspaltung, jedoch erst beim Erwärmen. Die Kohlenoxydentwickelung beginnt bei 85°–90° und ist schon unterhalb 120° beendet.

Boeseken[2] gelang es, nachzuweisen, daß die Reaktion bis zur Temperatur des siedenden Wasserbades wesentlich nach folgender Gleichung verläuft:

$$(CH_3)_3C.COOH = (CH_3)_2C:CH_2 + H_2O + CO ,$$

[1] Ber. **40**, 4374 (1907).
[2] Recueil d. Tr. ch. d. Pays-Bas **29**, 103 (1910).

indem sich das entstehende Isobutylen zugleich polymerisiert, und daß letzteres erst zwischen 100° und 110° in die Isobutylendisulfonsäure übergeht, die Bistrzycki und Mauron sowohl in freiem Zustande, wie in Form ihrer Salze isoliert hatten.

Um nun festzustellen, ob auch bei dieser tertiären Säure, die nach dem Vorstehenden erheblich schwerer entcarbonylierbar ist, als die p-Methoxy-triphenylessigsäure, eine beträchtlich verdünntere Schwefelsäure noch Kohlenoxyd abspaltet und eventuell in welchem Maße, wurde die Trimethylessigsäure der Einwirkung von 80 %-iger Schwefelsäure unterworfen. Das verwendete Präparat der Trimethylsäure war zwischen Fließpapier stark abgepreßt und im Vakuum getrocknet. Nach der titrimetrischen Bestimmung von Bistrzycki und Mauron war es 99 %-ig. Wegen der Flüchtigkeit der Säure, deren Siedepunkt bei 165° liegt, wurde das S. 41 beschriebene Verfahren dem Vorschlage der genannten Autoren gemäß in der Art abgeändert, daß der aus dem Zersetzungskölbchen austretende Gasstrom zunächst in kalte, gleichfalls 80 %-ige Schwefelsäure geleitet wurde, die sich in einem zweiten ähnlichen Kölbchen befand und den Zweck hatte, die eventuell unzersetzt entweichenden Trimethylessigsäuredämpfe aufzufangen. Auch dieser zweite Kolben wurde, wenn die Reaktion in dem ersten beendigt schien, bis auf die gleiche Temperatur erhitzt.

I. 0,2868 g Substanz ergaben
56,6 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 696 mm Druck.

II. 0,1464 g Substanz ergaben
30,4 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
18° und 706 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_5H_{10}O_2$ — CO:
I.	II.	
21,12 % CO	22,40 %	27,17 % CO

Die Trimethylsäure löste sich in der Schwefelsäure schon in der Kälte. Die Kohlenoxydentwicklung begann erst bei 130° und war bei 150° beendet. Die Temperatur wurde noch bis auf 165° gesteigert.

Wie man sieht, wirkt auch 80 %-ige Schwefelsäure noch in hohem Maße entcarbonylierend, wenn auch mit ihr nicht die Mengen von Kohlenoxyd erhalten werden konnten, welche die « Schwefelsäure 1,84 » der Kahlbaum'schen Preisliste ergeben hatte (25,4–25,7 %).

II.

Ausbeuten an Carbinol.

Es wäre erwünscht gewesen, bei den in der vorstehenden Tabelle zusammengestellten Versuchen auch die Ausbeute an Carbinol zu bestimmen. Dem stellten sich indessen zwei Schwierigkeiten entgegen: Erstens die relativ kleine Menge an angewandter p-Methoxytriphenylessigsäure, die naturgemäß auch nur kleine, nicht genügend genau bestimmbare Mengen von Carbinol ergeben konnte, zweitens der Umstand, daß das p-Methoxytriphenylcarbinol beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser als zähes Öl ausfällt, dessen quantitative Bestimmung ohne erhebliche mechanische Verluste nicht durchführbar war.

Daher wurden die Versuche zur Bestimmung der Ausbeute an Carbinol in etwas größerem Maßstabe mit p-Oxytriphenylessigsäure vorgenommen, deren

entsprechendes Carbinol in krystallinischer Form ausfällt und seiner Menge nach leicht bestimmt werden kann.

Die Versuche wurden stets folgendermaßen angestellt: Je 1.00 g p-Oxytriphenylessigsäure (S. 22) wurde mit je 10 ccm Schwefelsäure verschiedener Konzentration unter wiederholtem Umschütteln bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur und dementsprechend längere oder kürzere Zeit digeriert, wie aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen ist. Wenn beim Umschütteln keine Kohlenoxyd-Bläschen mehr zu beobachten waren und die Lösung ganz klar erschien, wurde sie, falls sie erwärmt worden war, abgekühlt und in 100 ccm Wasser eingetragen, dessen Temperatur dabei nicht über 30° steigen gelassen wurde. Nach $^1/_4$-stündigem Stehen wurde das Carbinol abgesaugt, mit Wasser gewaschen und in ein gewogenes Schälchen gebracht. Die auf dem Filter oder an der Trichterwandung haftenden Teilchen wurden durch Auftropfen von Äther, in welchem das Carbinol leicht löslich ist, in das Schälchen gespült. Nach dem Verdampfen des Äthers wurde der Gesamtrückstand im Vakuum über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, was immer mehrere Tage in Anspruch nahm.

Aus den wenigen Versuchen der nachstehenden Tabelle ergibt sich zunächst, daß die Dauer der Einwirkung von 93 %-iger Schwefelsäure auf die p-Oxytriphenylessigsäure keinen wesentlichen Einfluß ausübt, da nach 1000 Stunden (= 42 Tagen) nahezu dieselbe Menge an Carbinol erhalten wurde, wie nach 3 Stunden. Hier liegen also die Verhältnisse ganz anders als bei den Seite 18 erwähnten *ortho*-Alkoxytriphenylessigsäuren Hans von Liebigs.

Dagegen sinken die Ausbeuten an p-Oxycarbinol

Tabelle II.

Berechnet für $(C_6H_5)_2C(OH) — C_6H_4 . OH$: 0,908 g = 100 %.

Konzentration der Schwefelsäure	93 %	93 %	93 %	93 %	86 %	71 %
Volumen d. angewandten Schwefelsäure in ccm.	10	10	10	10	10	10
Gewicht der p-Oxytriphenylessigsäure in g . .	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Temperatur während der Reaktion	15°	15°	15°	15°	70°	140°
Zeitdauer der Einwirkung der Schwefelsäure .	3 St.	3 Stunden	1000 St.	1000 St.	½ Stunde	1 Stunde
Gefundene Menge an Carbinol in Gramm . .	0,78	0,75	0,79	0,73	0,65	0,39
Gefundene prozentische Ausbeute	85,90 %	82,60 %	87,0 %	80,40 %	71,58 %	42,95 %
Im Durchschnitt	84,25 %		83,70 %		—	

mit der Schwefelsäurekonzentration und zwar stärker als diese ; nimmt letztere nämlich um 19 % ab, so sinkt die Ausbeute um etwa 41 %.

Endlich zeigt die Tabelle, daß eine 74 %-ige Schwefelsäure bei 140° noch etwa 43 Prozente Carbinol liefert, während nach später zu erwähnenden Versuchen (S. 86) eine 93 %-ige Schwefelsäure bei 130° gar kein Carbinol, sondern nur noch wasserlösliche Produkte (Sulfonsäuren) liefert.

Die Anwendung einer nicht ganz konzentrierten Schwefelsäure könnte sich demnach in Fällen, bei denen die Entcarbonylierung erst bei höherer Temperatur vor sich geht, zur Gewinnung der entsprechenden Carbinole vielleicht empfehlen, wenn auch, wie die erste Tabelle zeigt, die Entcarbonylierungstemperatur mit sinkender Konzentration steigt.

Angesichts dieser Resultate erhob sich die Frage : Läßt sich vielleicht die Konzentration der Schwefelsäure statt durch Zusatz von Wasser durch Beimischung eines anderen Mittels herabdrücken, welches die entcarbonylierende Kraft des Gemisches weniger beeinträchtigt, dagegen die sulfonierende Wirkung stärker vermindert.

Als solch ein Mittel kam vor allem der Eisessig in Betracht.

III.

Kohlenoxydabspaltungen mittels Eisessig-Schwefelsäure.

Zur Untersuchung gelangten zwei kalt bereitete Mischungen des gewöhnlichen 99–100 %-igen Eisessigs (von Kahlbaum) mit absoluter Schwefelsäure

(Schwefelsäure-Monohydrat der gleichen Firma), deren Schwefelsäuregehalt gravimetrisch bestimmt worden war:

I. 0,2086 g des ersten Säuregemisches lieferten 0,3578 g Baryumsulfat.

II. 0,5914 g desselben Säuregemisches gaben 1,0132 g Baryumsulfat.

	I.	II.	
Gefunden:	72,14 %	72,06 %	Schwefelsäure.

0,5186 g des zweiten Säuregemisches gaben 0,7360 g Baryumsulfat.

Gefunden: 59,69 % Schwefelsäure.

Der Eisessig enthielt sicher und die Schwefelsäure wahrscheinlich noch Spuren von Wasser, auf die keine Rücksicht genommen wurde.

Nachdem qualitativ festgestellt worden war, daß die p-Methoxy-triphenylessigsäure durch Eisessig-Schwefelsäure mit einem Gehalte von etwa 80–90 % an Schwefelsäure schon in der Kälte unter starker Kohlenoxydentwicklung zersetzt wird, wurde mit der 72 %-igen Eisessig-Schwefelsäure ein quantitativer Versuch durchgeführt:

0,1938 g p-Methoxytriphenylessigsäure ergaben 15,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei 15° und 711 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3 - CO$:
8,75 % CO	8,80 % CO

Hierbei entwickelten sich 3 ccm Gas schon bei Zimmertemperatur. Der Rest spaltete sich beim allmählichen Erwärmen bis auf 50° ab. Auch als die Lösung noch 20° höher erhitzt wurde, blieb sie rot gefärbt und klar und lieferte, endlich in Wasser gegossen, einen voluminösen *weißen* Carbinolniederschlag. Wie man sieht, *bewirkt die Eisessig-Schwefelsäure eine vollständige Entcarbonylierung bei viel niedrigerer Temperatur als die wäßrige Schwefelsäure* von 72,5 %, die erst von 130° an Kohlenoxyd zu entwickeln begann. (Seite 73.)

Außerordentlich überraschend war das Ergebnis der zweiten mit 60 %-iger Eisessig-Schwefelsäure ausgeführten Entcarbonylierung. Die Entwickelung von Kohlenoxyd begann in diesem Falle erst bei 50° und war um 100° beendet. Die Maximaltemperatur betrug 120°. Das Kohlenoxyd hinterließ in ammoniakalischer Kupferchlorürlösung einen Rückstand von 1,8 ccm [1], der, als Luftstickstoff betrachtet, einem Volumen von 2,25 ccm Luft entsprach. Er ist (wie stets) von dem angegebenen Kohlenoxydvolumen bereits abgezogen.

0,1436 g p-Methoxytriphenylessigsäure gaben
14,7 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
16° und 703 mm Druck.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$ — CO :
11,06 % CO (!)	8,80 % CO

Es war also 2 1/4 % Kohlenoxyd mehr gefunden worden, als der theoretisch berechneten Menge ent-

[1] Ungefähr die gleiche Menge, welche bei allen Kohlenoxydbestimmungen gefunden worden war.

sprach. Der nächstliegende Gedanke war, daß dieser Überschuß an Kohlenoxyd aus der Methoxylgruppe stammen könnte; weiß man doch, daß eine Mischung von Eisessig und verdünnter Schwefelsäure entmethylierend wirken kann[1]; Es schien ganz wohl möglich, daß das Methyl der Methoxylgruppe zunächst als Methylalkohol abgespalten und dann von der konzentrierten Schwefelsäure zu Kohlenoxyd oxydiert worden sei.

Daher wurden Versuche mit p-Oxytriphenylessigsäure und der gleichen Eisessig-Schwefelsäure angestellt:

I. 0,1372 g Substanz gaben
15,5 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 711 mm Druck.

II. 0,2573 g Substanz gaben
24,7 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
15° und 708 mm Druck.

Gefunden:		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$ — CO:
I.	II.	
CO 12,37 %	10,48 %	9,21 % CO

Beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser fand keine Ausfällung des Carbinols statt infolge seiner Leichtlöslichkeit in verdünnter Essigsäure. Wurde aber die erhaltene Lösung mit Benzol ausgeschüttelt, so hinterließ dieses beim Verdunsten einen Rückstand, der ungefähr den Schmelzpunkt des erwarteten Carbi-

[1] Vergl. Z. B. v. Baeyer, Villiger und Hallensleben, Ber. **36**, 2791 (1903).

nols 136° (statt 138°–139 [1]) besaß. Das Kohlenoxyd brannte mit der rein blauen, charakteristischen Flamme, enthielt also keine merkliche Mengen fremder (eventuell in Kupferchlorür-Lösung auch absorbierbarer) Gase.

Das bei der Methoxysäure gefundene Plus an Kohlenoxyd war also nicht oder doch nicht ausschließlich auf eine intermediäre Entmethylierung derselben zurückzuführen. Daß aber auch der Phenolsauerstoff des entstandenen Carbinols zur Bildung des Kohlenoxydüberschusses (unter eventueller tiefgreifender Zersetzung der Substanz) nicht erforderlich ist, wurde dadurch nachgewiesen, daß die Triphenylessigsäure einer Entcarbonylierung mit Eisessig-Schwefelsäure unterworfen wurde. Die Kohlenoxydentwicklung begann bei 100° und vollzog sich der Hauptsache nach zwischen 130° und 140°. Die Endtemperatur betrug 160°.

0,2280 g Triphenylessigsäure lieferten
22,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd bei
19° und 707 mm Druck.

Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{16}O_2$ — CO:
10,70 % CO	9,72 % CO

Also auch in diesem Falle wurde mehr Kohlenoxyd gefunden als theoretisch berechnet.

Nun wurden Versuche darüber unerläßlich, ob etwa die Essigsäure *selbst*, mit absoluter Schwefelsäure erhitzt, Kohlenoxyd liefern könnte. A priori war das wenig wahrscheinlich, da die von Bistrzycki und v. Siemiradzki [2] untersuchten normalen Säuren der Fettreihe

[1] Bistrzycki und Herbst, Ber. **34**, 3074 (1901).
[2] Ber. **41**, 1669 (1908).

sich gegen konzentrierte Schwefelsäure sehr beständig erwiesen hatten. Die normale Buttersäure z. B. hatte nur 0,17 % CO geliefert und zwar beim Erhitzen auf 250°. Auch hatte mir ein gelegentlicher Versuch mit der Essigsäure ein negatives Resultat gegeben. Da letzterer Versuch aber nicht mit allen Kautelen ausgeführt worden war, so wurde jetzt eine Reihe von Experimenten in dieser Richtung angestellt. Ihr Ergebnis war wechselnd. Wurden 12 g einer unter Abkühlung frisch bereiteten Mischung von 40 Gewichtsteilen gewöhnlichem Eisessig (von 99–100 %, von Kahlbaum) mit 60 Gewichtsteilen absoluter Schwefelsäure zwei Stunden lang bis auf 165° erhitzt, so wurde, entgegen aller Erwartung, 5,1 ccm Gas erhalten, von denen 4,1 ccm von ammoniakalischer Kupferchlorürlösung absorbiert wurden. Diese Menge entspricht 0,052 % Kohlenoxyd. Wurde dagegen zur Bereitung des Eisessig-Schwefelsäuregemisches unter sonst gleichen Bedingungen die reinste Marke der Essigsäure (Eisessig «Kahlbaum») verwendet, so betrug das Volumen des beim Erhitzen erhaltenen Gases 1,8 ccm, von denen nur 1,05 absorbiert wurden. Dieses kleine Volumen wurde innerhalb einer halben Stunde beim Erhitzen auf 120° erhalten und nahm, als die Temperatur bis auf 160° gesteigert wurde, nicht mehr zu.

Der Unterschied im Verhalten beider Eisessigsorten beruht möglicherweise darauf, daß der gewöhnliche Eisessig kleine Mengen von homologen oder anderen [1]

[1] Zusatz bei der Korrektur: Höchst wahrscheinlich enthielt der verwendete Eisessig Spuren von Glyoxylsäure Vrgl. Hopkins und Cole, Chem. Zentralbl. **1901,** I, 797, und die soeben erschienene Abhandlung von Orton, Edwards und King, J. Chem. Soc. **99,** 1178 (1911).

Säuren enthält, die leichter entcarbonyliert werden, als die Essigsäure selbst.

Die Isovaleriansäure, $(CH_3)_2CH.CH_2.COOH$, z. B. gibt, mit konzentrierter Schwefelsäure bis auf 174° erhitzt, 5,16 % Kohlenoxyd, die sekundäre Diäthylessigsäure, $(C_2H_5)_2CH.COOH$, sogar 15,74 % Kohlenoxyd (bis 160°) [1].

Die bei den auf Seite 84 bis 86 beschriebenen Versuchen gefundenen Differenzen an Kohlenoxyd sind bedeutend genug, um die Verwendung des Eisessig-Schwefelsäuregemisches für quantitative Entcarbonylierungen bis auf weiteres nicht ratsam erscheinen zu lassen. Dagegen wird es sich ohne Zweifel verlohnen, die präparative Verwendbarkeit dieses Gemisches näher zu studieren.

IV.

Versuche zur Sulfonierung des p-Oxytriphenylcarbinols.

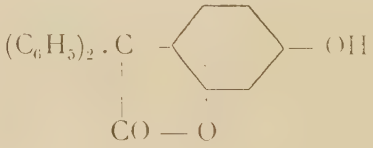
Verhältnismäßig viel Zeit und Arbeit wurde darauf verwendet, um die Sulfonierung des p-Oxytriphenylcarbinols zu studieren.

Sulfonsäuren des Triphenylcarbinols sind nicht sicher, solcher seine Oxyderivate nur in geringer Zahl bekannt. Bei kurzem Erwärmen von Triphenylessigsäure mit rauchender Schwefelsäure, erhielten Elbs und Tölle [2] eine Monosulfonsäure, deren Baryumsalz sie darstellten, und die sie als Monosulfonsäure der

[1] Bistrzycki und v. Siemiradzki, Ber. **41,** 1669 (1908).
[2] Journ. für prakt. Chemie. N. F. **32,** 626 (1885).

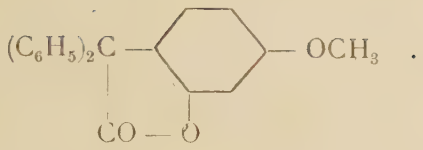
Triphenylessigsäure bezeichneten. Sie heben hervor, daß durch Abänderung der Versuchsbedingungen eine höher sulfonierte Säure nicht erhalten werden konnte. Da nach Bistrzycki und Gyr [1] die Triphenylessigsäure bei gelindem Erwärmen (70°–80°) mit konzentrierter Schwefelsäure quantitativ entcarbonyliert wird, so erscheint eine Wiederholung der Versuche von Elbs und Tölle notwendig, um festzustellen, ob die rauchende Schwefelsäure wirklich eine Sulfonierung ohne (vor der ?) Kohlenoxydabspaltung herbeiführt, oder ob, was wahrscheinlicher ist, in dem Reaktionsprodukt eine Triphenylcarbinolsulfonsäure vorliegt.

An o-Methoxy- oder o-Oxytriphenylessigsäuren bezw. Lactonen der letzteren, sind in neuester Zeit mehrere Untersuchungen durch Frieß und Kohlhaas [2], sowie besonders durch H. v. Liebig und Herb [3] bezüglich ihrer Sulfonierbarkeit ausgeführt worden und zwar mit sehr interessanten Resultaten. v. Liebig fand nämlich, daß die 4-Oxytriphenylessigsäure und das 2-Oxytriphenylessigsäurelacton nicht sulfonierbar wären, während die 2-Methoxy- oder die 2.4-Dimethoxytriphenylessigsäure sich als leicht sulfonierbar erwiesen, ebenso wie die entsprechenden Lactone von den Formeln:



und

[1] Ber. **38,** 839, Anmerk. 2, 1822 (1905).
[2] Kohlhaas, Dissertation, Marburg, 1905, S. 22.
[3] Ann. d. Chem. **360,** 223 ff. (1908).



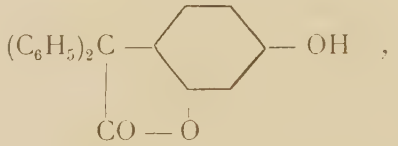
Daß die Angabe v. Liebigs bezüglich der p-Oxytriphenylessigsäure nicht für alle Reaktionsbedingungen zutreffend sei, durfte man aus einer Beobachtung von Bistrzycki und v. Siemiradzki[1] schließen. Als dieselben nämlich nach einer Abspaltung von Kohlenoxyd aus der genannten Säure mit konzentrierter Schwefelsäure bei 140° das Reaktionsgemisch in Wasser gossen, erhielten sie kein p-Oxytriphenylcarbinol mehr (vergl. dazu Bistrzycki und Herbst, Ber. **34,** 3073 [1901]), was auf eine eingetretene Sulfonierung hindeutete.

Um nun die vermutete Sulfonsäure zu fassen, habe ich, wie erwähnt, zahlreiche Versuche angestellt: Die p-Oxytriphenylessigsäure (z. B. 2 g) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure (10–30 ccm) drei Stunden lang erhitzt, und zwar wurde die Temperatur bis auf 130° gesteigert, da sonst beim Eingießen in Wasser keine klare Lösung erhalten wurde. Die überschüssige Schwefelsäure wurde dann in der üblichen Weise mit reinstem Baryumcarbonat («Zur Analyse», Kahlbaum) entfernt und das Filtrat bis zur Krystallisation der (bezw. des) Sulfonsäuresalze(s) eingedampft. Das Produkt wurde aus Wasser umkrystallisiert, in dem es selbst in der Siedehitze schwer löslich ist. Zahlreiche Analysen des so gewonnenen, krystallwasserhaltigen Salzes gaben indessen leider über seine Natur keinen Aufschluß. Es wurde mehr Baryum erhalten, als einer Monosulfonsäure entspricht, jedoch weniger Schwefel.

[1] Ber. **39,** 63, Anmerk. 3 (1906).

Zudem erwiesen sich die Präparate dreier verschiedener Darstellungen als nicht gleich zusammengesetzt. Auch die Analysen eines analog dargestellten Caliumsalzes brachten keinen Aufschluß.

So läßt sich nur sagen, daß das p-Oxytriphenyl carbinol ganz auffallend schwer sulfonierbar ist, was insofern höchst bemerkenswert erscheint, als, wie erwähnt, z. B. das ähnlich gebaute 2.4-Dioxytriphenyl-essigsäurelacton,



äußerst leicht sulfoniert werden kann. « Es genügt », sagt v. Liebig, « ein- bis zweistündiges Schütteln mit kalter, gewöhnlicher, starker Schwefelsäure oder zwei bis drei Minuten langes gelindes Erwärmen auf dem Wasserbade, um das Lacton quantitativ in die Monosulfonsäure überzuführen »[1]. Es muß späteren Untersuchungen, bei denen wohl rauchende Schwefelsäure anzuwenden wäre, vorbehalten bleiben, die hier obwaltenden Verhältnisse aufzuklären.

[1] Ann. d. Chem. **360,** 223 (1908).

LEBENSLAUF.

Ich wurde am 19. Dezember 1888 zu Krakau (Galizien, Österreich) geboren, als Sohn des Grafen Stanislaus Rostworowski und seiner Ehefrau Therese, geb. Gräfin Lubieniecka.

Ich gehöre der römisch-katholischen Konfession an.

Meine Schulbildung erhielt ich in meiner Vaterstadt an dem III. staatlichen Gymnasium, welches ich im Juni 1906 nach bestandener Maturitätsprüfung verließ.

Im Oktober 1906 wurde ich an der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Freiburg in der Schweiz immatrikuliert, wo ich hauptsächlich Chemie, daneben Physik und Mineralogie studierte und am 21. März 1911 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Laboratorien folgender Herren Professoren: Baumhauer, Bistrzycki, Daniëls, Dhéré, von Estreicher, de Girard, Glücksmann, Gockel, Gyr und von Kowalski.

Allen meinen geehrten Herren Professoren spreche ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Freiburg (Schweiz). — St.-Paulus-Druckerei.